This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

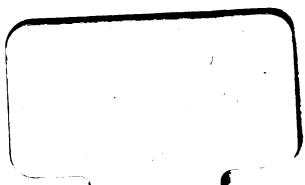
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

GODFREY LOWELL CABOT SCIENCE LIBRARY
of the Harvard College Library

This book is
FRAGILE
and circulates only with permission.
Please handle with care
and consult a staff member
before photocopying.

Thanks for your help in preserving
Harvard's library collections.



Die

Akkumulatoren für Elektricität.

Von

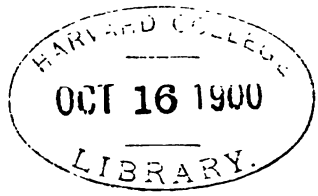
Professor Dr. Edmund Hoppe.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte, neubearbeitete Auflage.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1898.

Eng 4068.98



-14. 5 -
Hayward fund

Alle Rechte, insbesondere das
der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

Seinem lieben Vater

zum 80. Geburtstage

vom

Verfasser.

Vorrede.

Seit dem ersten Erscheinen dieses Buches sind nahezu 10 Jahre verflossen. Wie hat sich in den 10 Jahren die Elektrotechnik entwickelt! Wie anders ist das Verhältniss der Akkumulatoren in ihrer Bedeutung für die Technik heute! Vor 10 Jahren waren grössere Centralen mit Akkumulatoren kaum vorhanden; Zugbeleuchtung, automobile elektrische Fahrzeuge waren nur in Probebetrieben vorhanden. Bei den meisten Elektrikern herrschte eine Abneigung gegen die Akkumulatoren. Heute ist das anders. Der Akkumulator hat sich in der Technik eine gesicherte Position erworben, man kann ihn in vielen Fällen gar nicht entbehren, und viele Millionen sind zur Herstellung guter Akkumulatoren investirt. Die Herstellung der Zellen ist heute ebenfalls unter günstigeren Bedingungen möglich. Damals verhinderte, wenigstens in Deutschland, das Patent Faure alle Entwicklung und freie Bewegung. Seit 1896 ist es erloschen! Dass unter solchen Umständen von dem Text der früheren Auflagen im technischen Theile dieses Buches nicht viel stehen bleiben konnte, versteht sich von selbst. Aber auch in den theoretischen Kapiteln ist vieles anders geworden. In Bezug auf die Theorie der Akkumulatoren sind die Ansichten von Le Blanc, Elbs und Liebenow in erster Reihe zu beachten. Diese aber beruhen auf der völligen Umgestaltung der Lehre vom Galvanismus, wie sie durch die Arrhenius'sche Dissociations-Theorie und die Nernst'sche Theorie des Stromes gegeben ist. So konnte auch der erste historische

Theil des Buches nur in beschränkter Weise in dieser neuen Auflage aus den früheren benutzt werden. Es ist also diese Auflage zum grössten Theile ein neues Buch, welches nur die Eintheilung und einige Abschnitte aus den früheren übernommen hat. Vieles, was ich in der ersten und zweiten Auflage noch als Ziel der Technik bezeichnete, ist heute erreicht, einiges, was damals versucht wurde, hat sich nicht bewährt. Es ist auch in dieser Auflage mein Bestreben gewesen, möglichst vollständig die verschiedenen Typen der Akkumulatoren zu behandeln, allein bei der Ueberfülle der Patente und der oft nur ephemeren Existenz einiger Formen ist es nicht möglich gewesen, alle besonders zu besprechen. Diejenigen, welche für technische Betriebe eine Bedeutung erlangt haben, sind, wie ich hoffe, sämmtlich behandelt. — Möge auch dieser Auflage eine günstige Aufnahme gewährt werden.

Hamburg, 1. Juli 1898.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

I. Die Vorgeschichte der Akkumulatoren. 1—124

1. Einleitung S. 1.

A. Elektrolyse und Stromerzeugung im Element . . . . . 2—73

2. Entdeckung der chemischen Wirkung des Stromes S. 2. 3. Ritter's Beobachtung S. 2. 4. Nicholson's und Carlisle's Zersetzungen S. 4. 5. Ritter's Nachweis der Wasserzersetzung S. 6. 6. Chemische Theorie der Zersetzung S. 7. 7. Ritter's Konstruktion der Säule S. 7. 8. Ritter entdeckt das Spannungsgesetz S. 8. 9. Messende Versuche S. 9. 10. Sekundäre Vorgänge bei der Zersetzung S. 10. 11. Kampf um die Wasserzersetzung S. 11. 12. Ritter's erste Theorie S. 12. 13. Nichtzersetzbarkeit des Wassers nachgewiesen S. 13. 14. Die verschiedenen Theorien der Zersetzung S. 15. 15. Grotthus' Theorie S. 16. 16. Davy's Theorie der Elektrochemie S. 17. 17. Berzelius' Theorie S. 19. 18. Die elektrochemische Reihe S. 20. 19. Ampère's Theorie S. 21. 20. Schweigger's Theorie S. 21. 21. Fechner's Theorie S. 21. 22. Theorie von de la Rive, Becquerel etc S. 22. 23. Gmelin's Theorie. S. 23. 24. Resultate aus Faraday's Experimenten S. 24. 25. Faraday's Definition über den Strom und Theorie der Zersetzung S. 25. 26. Faraday's Bezeichnung S. 26. 27. Faraday's Gesetze S. 27. 28. Faraday's Stellung zum Kontakt S. 28. 29. Verhältniss der chemischen Aktion zur erzeugten Elektricitätsmenge S. 29. 30. Heidtmann's Theorie S. 29. 31. Das Gesetz der Erhaltung der Energie und die Stromerzeugung S. 30. 32. Die Kontaktkraft nach v. Helmholtz S. 30. 33. R. Kohlrausch's Theorie der Elektrolyse S. 31. 34. Daniell's Ansicht S. 32. 35. Magnus' Theorie S. 33. 36. Bedenken gegen Magnus S. 34. 37. Wanderung der Ionen S. 34. 38. Hittorf's Erklärung S. 39. 39. Clausius' Theorie S. 40. 40. Ozon S. 42. 41. Wasserstoffsuperoxyd S. 44. 42. Aktiver und inaktiver Wasserstoff S. 45. 43. Schönbein's Theorie S. 45. 44. Wiedemann's Theorie S. 47. 45. Stromerzeugung nach Schönbein S. 48. 46. Stromerzeugung nach Wiedemann S. 50. 47. Stromarbeit und chemische Arbeit S. 51. 48. Das Daniell'sche Element S. 54. 49. Neuere Entdeckungen. S. 54. 50. F. Kohlrausch's Messung des Leitvermögens S. 55. 51. Leitfähigkeit mehrwerthiger Ionen S. 57. 52. Tabelle der Leitfähigkeit von Lösungen S. 57. 53. Molekulargewichte S. 58. 54. Der osmotische Druck S. 58. 55. Arrhenius' Dissociationsgesetz S. 60. 56. Anwendung auf die Elektrolyse S. 63.

Seite

57. Wanderungsgeschwindigkeiten. S. 64. **58.** Einfluss der Temperatur. S. 65.

Stromerzeugung.

59. Nernst's Theorie der Flüssigkeitsketten. S. 67. **60.** Theorie der galvanischen Elemente. S. 68. **61.** Spannungsreihe. S. 71. **62.** Reversible und irreversible Vorgänge. S. 72.

B. Sekundäre Vorgänge im Element und der Zersetzungszelle 73—124

63. Sekundäre Erscheinungen S. 73.

a) Allgemeine Resultate.

64. Polarisation und Uebergangswiderstand S. 74. **65.** Gaspolarisation und Elektrodenveränderung S. 75. **66.** Erste Beobachtung der Polarisation S. 75. **67.** Gautherot's Experiment S. 76. **68.** Ritter's Polarisationszelle S. 76. **69.** Ritter's Ladungssäule S. 77. **70.** Theorie der Polarisation S. 78. **71.** Volta's Theorie S. 79. **72.** Unipolare Leitung S. 81. **73.** Uebergangswiderstand S. 82. **74.** Ohm's Erklärung S. 85. **75.** Lenz' Untersuchungen S. 88. **76.** Das Ohm'sche Gesetz S. 89.

b) Gaspolarisation.

77. Lenz' Gesetze S. 90. **78.** Messmethoden S. 91. **79.** Schaltung der Zellen S. 93. **80.** Poggendorff'sche Wippe S. 95. **81.** Müller's Kommutator S. 97. **82.** Neuere Methoden S. 97. **83.** Gesetze der Gaspolarisation S. 101. **84.** Einfluss der Elektroden S. 102. **85.** Einfluss des Elektrolyten S. 104. **86.** Mechanische und chemische Einflüsse S. 105. **87.** Okklusion S. 105. **88.** Theorie der Polarisation S. 109. **89.** Störungen S. 110. **90.** Haftintensität und Zersetzungswerthe S. 111. **91.** Polarisationskapazität S. 114.

c) Polarisation durch Neubildung an den Elektrodenplatten.

92. Dauerhafte Ueberzüge S. 115. **93.** Avagadro'sche Umkehrungen S. 116. **94.** Fechner's Untersuchungen S. 117. **95.** Daniell's Polarisationsbatterie S. 120. **96.** Wheatstone's Untersuchung mit Superoxyd S. 120. **97.** Sinsteden's Untersuchungen S. 121.

II. Die Konstruktion der Akkumulatoren. 125—233

98. Planté's erste Konstruktion S. 125. **99.** Planté's Theorie S. 126. **100.** Die Formirung S. 127. **101.** Faure's deutsches Patent S. 130.

A. Akkumulatoren mit reinen Bleiplatten . . . . . 132—146

102. Volkmar's Gitter S. 133. **103.** Tommasi S. 134. **104.** Elwell-Parker S. 135. **105.** De Kabath S. 136. **106.** Pitkin, Schönemann, de Changy S. 138. **107.** Jones, Bailly, Dujardin S. 139. **108.** Gläsener S. 140. **109.** Elieson S. 140. **110.** Verbesserungsvorschläge von Planté S. 141. **111.** Sandsept S. 142. **112.** Poröse Bleiplatten S. 143. **113.** Reynier S. 145. **114.** Formirungsverfahren von Lukow S. 146.

Seite

B. Akkumulatoren mit Bleiverbindungen als Füllmasse . 146—208

115. Akkumulatoren mit Kohle S. 147. **116.** Schwefelblei S. 147. **117.** Bleischwamm S. 148. **118.** Akkumulator mit Mangan S. 150. **119.** Watt-Akkumulator S. 154. **120.** Quecksilber S. 156. **121.** Legierungen S. 158. **122.** De Khotinsky S. 160. **123.** Brush S. 165. **124.** Metallsalze in Lösungen S. 166. **125.** Tudor S. 167. **126.** Mennige mit anderen Substanzen gemischt S. 169. **127.** Bleisuperoxydplatten S. 170. **128.** Metallodium S. 171. **129.** Verschiedenartige Träger S. 172. **130.** Muldenförmige Gitter S. 172. **131.** Verschiedenartige Platten S. 175. **132.** Faure-Sellon-Volkmar S. 178. **133.** Farbaky und Schenek S. 183. **134.** Analoge Platten mit Füllmasse S. 184. **135.** Correns S. 185. **136.** Hagen S. 188. **137.** Masseplatten S. 190. **138.** Clas und Weyde S. 193. **139.** Schoop S. 195. **140.** Dr. Wershoven S. 198. **141.** Weise S. 199. **142.** Besondere Anordnung der Füllmasse S. 201. **143.** Pollak S. 203. **144.** Kohlenwasserstoffverbindungen S. 206.

C. Akkumulatoren mit verschiedenartigen oder indifferenten Elektroden 208

145. Kirchhof und Benjamin S. 208. **146.** Zink-Akkumulator S. 210. **147.** Kupfer-, Eisen- und andere Platten S. 213. **148.** Lithanod-Platten S. 217. **149.** Akkumulator Heyl S. 218. **150.** Verschiedene Platten u. Lösungen S. 220. **151.** Thermoakkumulator S. 222. **152.** Patent-Tabelle S. 223.

III. Wissenschaftliche Untersuchungen über Akkumulatoren. 234—324

A. Allgemeines 234

a) Die Theorie der Stromerzeugung.

153. Theorie von Gladstone und Tribe S. 234. **154.** Specifisches Gewicht der Säure S. 237. **155.** Das Bleisulfat S. 238. **156.** Frankland's Theorie S. 239. **157.** Ayrton's Untersuchungen S. 240. **158.** Aron's Theorie S. 242. **159.** Theorie von Streintz S. 246. **160.** Der chemische Vorgang beim Laden und Entladen S. 249. **161.** Die Theorie Darrieus S. 252. **162.** Die Theorie von Elbs und Schönherr S. 253. **163.** Die Theorie le Blanc. S. 254 **164.** Die Liebenow S. 256. **165.** Bleiakkumulatoren mit Zusätzen anderer Körper S. 258. **166.** Der Kupfer-Zink-Akkumulator S. 259. **167.** Aluminiumakkumulator S. 260.

b) Nutzeffekt.

168. Der Nutzeffekt S. 263. **169.** Aeltere Untersuchungen S. 266. **170.** Joule'sche Wärme S. 268. **171.** Untersuchung von Hallwachs S. 269. **172.** Aron's Bestimmung S. 273. **173.** Der innere Widerstand der Zellen. S. 274 **174.** Die Messungen von Uppenborn, Boccali, Fröhlich und Streintz S. 276. **175.** Methode von Nernst und Haagn S. 281. **176.** Einfluss der Säure S. 282. **177.** Thermochemische Berechnung S. 284. **178.** Die Kapazität S. 287. **179.** Die Gasbildung S. 291. **180.** Tabelle der Wärmetönung S. 294.

Seite

B. Versuchsresultate an einzelnen Typen 269

181. Die Zellen der El.-Power-Stor.-Comp. in Wien S. 296. **182.** Untersuchung von Zacharias S. 297. **183.** Rühlmann's Angaben S. 297. **184.** Kohlrausch's Versuche S. 298. **185.** Ayrton's Untersuchung S. 299. **186.** Farbaky und Schenek's Zellen, untersucht von v. Waltenhofen S. 301. **187.** Schenek's Angaben S. 302. **188.** Reckenzaun's und Julien's Zellen, untersucht von v. Waltenhofen S. 305. **189.** Julien's Zelle S. 305. **190.** v. Waltenhofen's Ergebnisse S. 306. **191.** Elwell-Parker-Zellen S. 307. **192.** Die De Khotinsky-Zellen S. 307. **193.** Brush-Akkumulator S. 308. **194.** Higgin's Resultate S. 309. **195.** Tudor-Zellen S. 309. **196.** Neuere Resultate an Tudor-Zellen S. 311. **197.** Epstein's Akkumulator S. 311. **198.** Lithanod-Zellen S. 312. **199.** Huber-Akkumulator S. 313. **200.** Kupfer-Zink-Akkumulator S. 314. **201.** Gülcher-Akkumulator S. 314. **202.** Pollak-Zellen S. 316. **203.** Ergebnisse in Karlsruhe und andern Stationen S. 318. **204.** Versuche der Badischen Eisenbahndirektion S. 318. **205.** Kapazitäts-Tabelle S. 319. **206.** Die Rentabilität S. 322.

IV. Die Benutzung der Akkumulatoren. 325—419

A. Allgemeine Angaben . . . . . 325—356

207. Verwendbarkeit der Akkumulatoren 325.

a) Aufstellung und Behandlung der Akkumulatoren.

208. Aufstellung S. 326. **209.** Oelisolatoren S. 327. **210.** Behandlung der Säure S. 329. **211.** Erste Ladung S. 332. **212.** Gelatinöse- u. Trocken-Füllung S. 332. **213.** Ruhepausen S. 333. **214.** Die schädliche Sulfatschicht S. 334. **215.** Reinigen der Säure S. 336. **216.** Das Laden S. 337. **217.** Die Entladung S. 341.

b) Die Schaltung.

218. Sicherheits- u. Messapparate S. 343. **219.** Zellenschalter S. 344. **220.** Müllerscher Zellenschalter S. 346. **221.** Doppelzellenschalter S. 348. **222.** Zusatzmaschine S. 349. **223.** Gegenzellen S. 354.

B. Der Akkumulator im Laboratorium . . . . . 357—360

224. Ersatz für primäre Elemente S. 357. **225.** Hochspannungsakkumulator S. 359.

C. Stationäre Betriebe . . . . . 360—381

226. Batterieen in Centralen S. 360. **227.** Die Batterie bei geringer primärer Stromquelle S. 362. **228.** Die Batterie zur Ergänzung der Maschine S. 363. **229.** Die Unterstationen S. 364. **230.** Puffer-Batterieen S. 368. **231.** Centralen für Kraftlieferung S. 369. **232.** Strassenbahnen mit stationären Batterieen S. 370. **233.** Galvanoplastische Betriebe S. 376. **234.** Telegraphie und Telephonie S. 377. **235.** Telegraphen- und Telephonämter mit Akkumulatoren S. 379.

D. Transportabele Akkumulatoren . . . . . 381—419

236. Bedingungen für transportabele Zellen S. 381.

Seite

a) Transportabele Beleuchtungsbatterieen.

237. Zugbeleuchtung, ältere Versuche S. 384. **238.** Zugbeleuchtung in Wien 386. **239.** Zugbeleuchtung mit Ladestationen S. 388. **240.** Bahnpostwagen S. 390. **241.** Ausdehnung der Zugbeleuchtung S. 390. **242.** Sicherheits und Grubenlampen S. 393.

b) Akkumulatoren zur Bewegung von Fahrzeugen.

243. Luftballon S. 394. **244.** Elektrische Boote S. 395. **245.** Strassenbahnen, ältere Versuche S. 400. **246.** Vortheile des Akkumulatoren-Betriebes S. 406. **247.** Reiner Akkumulatorenbetrieb mit Dauerladung S. 407. **248.** Betrieb mit ausgewechselten Batterieen S. 410. **249.** Betrieb mit Ladestationen S. 411. **250.** Der gemischte Betrieb, System Hannover S. 413. **251.** Automobile Wagen S. 417. **252.** Der Nutzen der Akkumulatorenbatterie S. 418.

Namen-Register 420

I.

Die Vorgeschichte der Akkumulatoren.

Einleitung.

1. Das Wesen der Akkumulatoren muss in der Polarisation gefunden werden. Freilich nicht in der von Einigen allein als Polarisation angesehenen Anhäufung von Gasen auf den Elektroden eines Elementes oder einer Zersetzungszelle, sondern in der Polarisation im weiteren Sinne des Wortes, wodurch alle die Veränderungen zusammengefasst werden sollen, welche an den Elektroden, die in eine Flüssigkeit getaucht sind, beobachtet werden können beim Durchgang eines Stromes, einerlei ob diese Veränderungen von kurzer oder langer Dauer sind. Sollte die durch den Strom hervorgerufene Veränderung nur in einer Ansammlung und Erzeugung von Gasen bestehen, so wollen wir diese mit dem besonderen Namen „Gaspolarisation" bezeichnen, und setzen dabei voraus, dass dieses Gas die Elektrode mehr oder weniger vollkommen bedeckt, um diesen Zustand von der einfachen chemischen Zersetzung des Elektrolyts, bei welcher auch Gas ausgeschieden wird, zu unterscheiden.

Da nun jedes galvanische Element derartige Erscheinungen vermöge der chemischen Wirkung des galvanischen Stromes zeigen muss, so ist ersichtlich, dass die Beobachtung der Polarisation bereits durch die erste Volta'sche Säule ermöglicht war. Und nicht nur die Beobachtung; sondern, da wenige Monate nach der Veröffentlichung der Volta'schen Säule deren chemische Wirkung entdeckt wurde, musste auch die richtige Erklärungsweise bereits am Anfang unseres Jahrhunderts gefunden werden können. In

der That liegt der Anfang für die heute so wichtige und verheissungsreiche Anfertigung der Akkumulatoren um etwa 100 Jahre zurück, und in der ganzen Zeit ist, von den verschiedensten Physikern schrittweise weiterarbeitend, die wissenschaftliche Grundlage gegeben, auf welcher fussend die Techniker Apparate erfinden oder zusammenstellen konnten, welche die Aufgabe, elektrische Energie aufzuspeichern und nach Wunsch in bestimmter Stärke zu beliebiger Zeit wieder herzugeben, lösen. Es ist daher auf den folgenden Seiten eine kurze Uebersicht über diejenigen Arbeiten geboten, welche die Elektrolyse und die Stromerzeugung erforschen und erklären wollten, und damit auch die wissenschaftliche Grundlage für das Verständniss der Akkumulatoren geben.

A. Elektrolyse und Stromerzeugung im Element.

2. Es ist von mir früher schon [1]) nachgewiesen, dass die erste Beobachtung der chemischen Wirkung der Volta'schen Säule durch die Geschmacksempfindung, 50 Jahre vor der Erfindung der Säule selbst, von Sulzer in Berlin ausgeführt ist, natürlich aber nicht richtig erklärt werden konnte. Doch noch in die ersten Jahre der Volta'schen Untersuchungen über Galvani's Entdeckung fällt die bewusste und richtig aufgefasste Entdeckung der chemischen Wirkung der Volta'schen Kombination. Gewöhnlich werden ja Carlisle und Nicholsen als Entdecker dieser Wirkung angegeben; jedoch, es ist das nicht richtig, und nach der gegenwärtigen Kenntniss sinkt ihr Verdienst um diese Entdeckung ganz bedeutend.

In einem Briefe vom 10. April 1796 schreibt Dr. Ash zu Oxford an A. v. Humboldt: „Meine ganze Aufmerksamkeit ist seit einiger Zeit auf die Metalle selbst gerichtet. Ich wünschte den Veränderungen auf die Spur zu kommen, welche durch Berührung gleichartiger oder ungleichartiger Metalle hervorgebracht werden. Aus einigen Versuchen scheint es mir mehr als wahrscheinlich zu sein, dass sich in den Metallen, die die grösste galvanische Wirksamkeit zeigen, eine bemerkbare chemische

[1]) Hoppe, Geschichte der Elektricität p. 128.

Mischungsveränderung ereignet. Legen Sie zwei homogene Zinkplatten mit Wasser befeuchtet auf einander, so dass sie sich in so vielen Punkten als möglich berühren, so werden Sie, wenn die Stoffe recht gleichartig sind, äusserst wenig Wirkung bemerken. Legen Sie aber auf die nämliche Art Zink und Silber zusammen, und Sie werden bald sehen, dass sie einen starken Effekt auf einander hervorbringen. Das Zink scheint sich zu oxydiren, und die ganze Oberfläche der angefeuchteten Silberplatte ist mit einem feinen weissen Staube bedeckt. Blei und Quecksilber wirken ebenso stark auf einander, sowie auch Eisen und Kupfer[2])." Humboldt wiederholte diese Beobachtungen, und er ist der erste, welcher die dabei eintretende Wasserzersetzung direkt erhielt, indem er nachwies, dass der Sauerstoff sich zum Zink begebe, und die aufsteigenden Bläschen Wasserstoff enthielten. Er gebraucht auch zuerst den Ausdruck „Wasserzersetzung durch den Galvanismus"[3]). Dies war der Stand, noch ehe Volta's Spannungsgesetz, ja ehe seine Säule erfunden war, noch ehe durch jene berühmte Akademiesitzung zu Paris vom 7. Nov. 1801 die Aufmerksamkeit der ganzen Welt auf die Vorgänge in der Volta'schen Säule gelenkt wurde.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei Ash's und Humboldt's Beobachtungen thatsächlich die Polarisation entdeckt wurde; denn es handelt sich nicht um die Wasserzersetzung im gewöhnlichen Sinne, insofern nicht ein Strom durch Elektroden in das Wasser geleitet wurde, sondern der in einer solchen Zink-Wasser-Silber-Kombination entstehende Strom ruft die Zersetzung und theilweise Polarisation in der Kombination selbst hervor.

3. Noch deutlicher und weittragender sind die Versuche Ritter's[4]) aus dem Jahre 1799. Er kannte Humboldt's Experimente und wiederholte sie mit gleichem Erfolge. Jedoch ging Ritter weiter: er legte auf eine mit 6—8 Wassertropfen bedeckte Glastafel, einige Linien von einander entfernt, 2 blanke Stäbe von verschiedenem Metall; das eine Mal verband er sie durch ein drittes querüber gelegtes Stäbchen, das andere Mal nicht; im

[2]) A. v. Humboldt, Ueber die gereizte Muskel- und Nervenfaser I, p. 472. 1797.

[3]) ib. p. 474.

[4]) Gilbert, Annal. Bd. II, p. 80. 1799.

ersten Falle nennt er die Kette geschlossen, im zweiten offen. Bei gewöhnlicher Temperatur liess er beide Vorrichtungen 4 bis 6 Stunden stehen. Dann zeigte die offene Kette bei den meisten Metallkombinationen zwar eine Oxydation an, aber sehr gering; während in der geschlossenen Kette diese Oxydation sehr intensiv auftrat. In der Regel verwandte Ritter Zink mit anderen Metallen und erhielt stets am Zink das Oxyd. Bei Erwärmung bis auf 80 Réaumur zeigte sich die Zersetzung in sehr kurzer Zeit, in eben so viel Minuten wie vorher Stunden, und der Unterschied zwischen geöffneter und geschlossener Kette trat noch schärfer hervor. Dass bei diesen Vorgängen aber die Elektricität die Ursache sei, und nicht etwa, wie Fabbroni meinte, alles als chemische Erscheinung zu betrachten sei, zeigte Ritter an einem sehr hübschen Versuch, der die Kontaktelektricität oder die elektromotorische Kraft der offenen Kette demonstrirte. Wenn er nämlich beim Kontakt von Zink und Silber die freien Enden an präparirte Froschschenkel legte, so reichte die Elektricität, wenn er den Froschschenkel nur einseitig berührte, nicht aus, ihn zum Zucken zu bringen; legte er aber eine schwach + geladene Leidener Flasche an das Zink, so zuckte der hier berührende Schenkel heftig; desgleichen der das Silber berührende, wenn dort eine — geladene Flasche angelegt wurde. Damit stellte Ritter den sicheren Beweis der elektromotorischen Kraft bei der Berührung her. Ritter geht aber weiter. Da er glaubt, dass in seinen ersten Versuchen die Elektricität die chemische Wirkung geleistet habe, spricht er die Vermuthung aus, dass die entgegengesetzten Elektricitäten die Grundlage für die chemischen Processe seien, er sagt: „dass diese entgegengesetzten Elektricitäten auch für wirkliche Stimmung chemischer Processe sich ebenso entgegengesetzt verhielten!“ Damit ist Ritter seinen Zeitgenossen weit voraus, er will also den elektro-positiven oder negativen Charakter des Radikals zur Erklärung der chemischen Verbindungen heranziehen. Leider hat er diese Ideen nicht streng durchgeführt. Es ist aber kein Zweifel, dass Ritter der erste war, der eine klare Vorstellung von den chemischen Wirkungen des Stromes und der Polarisation hatte.

4. Erst nachdem Nicholson von dem Briefe Volta's an Sir Joseph Banks vom 20. März 1800 Kenntniss bekommen hatte, worin Volta seine Säule und seinen Becherapparat beschreibt, ging derselbe mit seinem Freunde Carlisle an die Experimente,

welche bisher als die erste Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch den Strom angesehen wurden. Nicholson und Carlisle[5]) bauten eine Säule aus 17 halben Kronenstücken und ebenso vielen Zinkstücken, durch feuchte Pappe getrennt, auf, verlötheten an dem unteren Silberstück einen Draht und berührten damit das obere Zinkstück. Damit diese Berührung inniger werde, brachten sie auf das Zinkstück einen Tropfen Wasser. Jetzt beobachtete Carlisle, dass an dem eingetauchten Drahtende Bläschen aufstiegen, die Nicholson für Wasserstoff hielt. Um dies zu untersuchen, leiteten sie jetzt von den beiden Polen der Säule Messingdrähte in eine kleine Röhre mit Wasser gefüllt. Jetzt stiegen am Silberpol Bläschen auf, während der Zinkpol dunkelorange und schliesslich schwarz wurde. Bei Fortdauer des Versuches, über $2^1/_2$ Stunden lang, zeigte der obere Draht an seiner Oberfläche Anfangs weissliche, nachher erbsengrün gefärbte Wölkchen, die in senkrechten Fäden herabhingen und alsbald herabfielen. Während der Zeit hatte der untere Draht $^1/_{15}$ Kubikzoll Gas entwickelt, welches mit einem gleichen Quantum Luft gemischt bei Annäherung eines brennenden Fadens explodirte. Während aber Ritter für diese im Element selbst auftretende Zersetzung die richtige Erklärung hatte, sagt Nicholson ausdrücklich, dass sie sich keine Erklärung dafür bilden könnten. Als sie die beiden Drähte in ein Gefäss mit Lackmustinktur brachten, zeigte wieder der mit der Zinkplatte verbundene die Oxydation, indem sich in seiner Nähe die Tinktur roth färbte. Jetzt finden auch sie die Polarisation, indem sie bemerken, dass auch in jeder Zelle dieselbe Zersetzung vor sich gehe. Nach 2—3 Tagen habe eine mit feuchten Tuchlappen aufgebaute Säule ihre Kraft verloren, denn das Zink sei an seiner Oberfläche ganz zersetzt und bedürfe zu neuer Wirksamkeit erst des Abfeilens, während der Wasserstoff das Chlornatrium der Kochsalzlösung zersetze und das „Natrum" austriebe, welches an den Kanten der Säule efflorescirte.

Die gleichen Beobachtungen hat auch Gilbert[6]) in demselben Jahre gemacht. Als er seine Säule nach 18 Stunden auseinandernahm, fand er die Zink- und Silberstücke in ihrer Berührungsfläche mit den Pappscheiben stark zersetzt. Auf dem Silber fand er schwarzes Silber- und Kupferoxyd (wegen der Bei-

[5]) Journal of Natural Philosophy IV, p. 179. 1800. — Gilbert, Annal. d. Physik VI, p. 340. 1800.

[6]) Gilbert, Annal. VII, p. 157. 1801, spec. p. 176.

mischung vom Kupfer zum Silber) und an der Zinkfläche fand er weisses Salz auskrystallisirt. Gilbert macht auch auf die grosse Zunahme dieser Zersetzung durch Schliessen des Stromes aufmerksam. Nachdem er seine aus 45 Paaren bestehende Säule einige Zeit durch einen Draht geschlossen, findet er sie ganz unwirksam!

Um die Zersetzung des Wassers wirklich zu zeigen, nahm endlich Nicholson schwer oxydirbare Drähte aus Platin oder Gold und sah nun an beiden Drähten Gas aufsteigen, doch am mit Zink verbundenen Drahte nur halb so viel wie am Silberende. Die beiden Gase wirklich rein aufzufangen gelang ihm nicht, sie waren stets mehr oder weniger gemischt, doch konnte das Vorherrschen des Wasserstoffs am letzteren, des Sauerstoffs am ersteren konstatirt werden. Durch Anwendung von Kupferdrähten in stark verdünnter Salzsäure gelang es Nicholson endlich, auch die Fällung des Kupfers auf der Elektrode selbst darzustellen, indem am negativen Drahtende die Entwicklung des Wasserstoffs aufhörte, statt dessen sich aber Kupfer in Form eines „Metallbaumes" bildete, der nach vierstündiger Stromdauer den ganzen Draht umgab.

5. Sehr mit Recht spricht Gilbert[7]) seine Verwunderung darüber aus, dass die englischen Physiker von dieser Wasserzersetzung solch Aufhebens machen, er meint, sie schienen Ritter's Versuche gar nicht zu kennen. Ich habe im vorigen Paragraphen die Arbeiten von Nicholson und Carlisle im Zusammenhang dargestellt. Es darf aber nicht übersehen werden, dass Ritter[8]) inzwischen schon weiter gegangen war als die Engländer. Er hatte mit der Volta'schen Säule ebenfalls die Zersetzung gefunden, und zwar bei allen möglichen Flüssigkeiten und Lösungen. Er schreibt, dass er Wasserstoff und Sauerstoff einzeln auffange, und dass er sie beide rein erhalte. Ja er hat auch die Probe der wirklichen Wasserzersetzung zuerst gemacht, er leitete beide Gassorten in ein Gefäss, verpuffte sie hier durch den Funken und erhielt so das Wasser wieder, welches er erst zersetzt hatte. Dann sagt er, es gebe keine Flüssigkeit, die nicht unter gehörigen Umständen ihr Gas gebe; er schlug Kupfer nieder aus Kupferauflösungen, Silber aus Silberauflösungen u. s. w.,

---

[7]) Gilbert, Annal. VI, p. 469. 1800.

[8]) Ritter, Beiträge zur näheren Kenntniss des Galvanismus Bd. I. Jena 1800, speciell p. 111—284.

kurz er hat die ganze Erfahrung der Metallfällung bereits gemacht, ehe Cruickshank[9]) seine Experimente über den gleichen Gegenstand anstellte.

6. Vermöge seiner von vorn herein richtigeren Anschauung über die Wirksamkeit der Säule ist Ritter denn auch in der Auffassung dieser chemischen Wirkung erheblich glücklicher als die Engländer, besonders Davy und Wollaston, von denen gleich die Rede sein wird; ja er steht in der Beziehung selbst über Volta. Die Engländer neigten mehr zu der rein chemischen Auffassung, wie sie am entschiedensten von Fabbroni[10]) ausgesprochen ist. Derselbe hatte bereits 1792 der Akademie zu Florenz Mittheilung über die verstärkte chemische Wirkung einer Säure (Wasser) auf die Metalle, wenn zwei verschiedene, sich berührend, eingetaucht wurden, gemacht, doch erst 1799 dieselbe veröffentlicht. Da er zuerst beobachtet hatte, dass Legierungen schneller oxydirt wurden, als die einzelnen Bestandtheile, so glaubte er jenen Vorgang nur durch chemische Kräfte erklären zu sollen, und meinte, die von Volta gefundene Elektricität sei eine ganz accessorische Erscheinung.

7. Ritter[11]) fasste die Sachlage aber richtiger auf: Bei der Berührung zweier Körper findet an der Berührungsstelle eine „nach einer Richtung bestimmte Aktion" statt, die in der Natur der sich berührenden Körper begründet ist. Diese Aktion ist eine elektrische, aber durch den chemischen Charakter der Berührungskörper bedingt. Dann fährt Ritter fort: „Sich entgegengesetzte Bestimmungsgründe für Aktionen von gleicher Grösse heben einander auf; wenn sie ungleich sind, hebt der schwächere von dem stärkeren soviel auf, als er, der schwächere, beträgt; überhaupt aber gleicht die Grösse der wirklichen Thätigkeit einer galvanischen Kette der Differenz zwischen Grössensumme der nach einer Richtung bestimmten Aktionen und der nach der entgegengesetzten Richtung bestimmten, und ihre Richtung ist die der grösseren von beiden Summen. Ist jene Differenz = 0, d. h. sind beide Summen gleich, so ist auch die Thätigkeit der Kette = 0; ist jene grösser als 0, so drückt das „Um wieviel" die Grösse dieser Thätigkeit aus." Z. B. ist in der Kette: Frosch-

[9]) Nicholson's Journ. of Natural Philosophy. IV, p. 187 und p. 254.
[10]) Journ de Physique VI, p. 348. 1799. Gilbert, Annal. IV, p. 428. 1800.
[11]) Beweis, dass ein beständiger Galvanismus den Lebensprocess im Thierreiche begleite. Weimar 1798, p. 76 und Gilbert, Annal. VII, p. 431 ff. 1801.

Silber-Zink-Frosch-Zink-Silber-Frosch die Thätigkeit = 0, bleibt das letzte Metallpaar fort, so ist sie = Silber-Zink = 1. Für „Frosch" kann dann auch jeder andere flüssige Leiter, z. B. Wasser, gesetzt werden. Wie frei Ritter mit diesen Aktionsgründen rechnete, zeigt folgendes Beispiel. Die Kette sei: Wasser-Eisen-Kupfer-Wasser-Zinn-Silber-Wasser-Magnesiumoxyd-Zink-Wasser-Kohle-Gold-Wasser, dann ist die Kraft = (Zink-Magnesiumoxyd-Aktion + Gold-Kohle-Aktion) — (Eisen-Kupfer-Aktion + Zinn-Silber-Aktion).

Dann findet Ritter zuerst Ketten mit 1 Metall und 2 Flüssigkeiten, und zählt eine ganze Reihe solcher Verbindungen auf, worunter die interessanteste ist: Opiumlösung-Kohle-Wasser. Wenn nun auch die Wirksamkeit dieser Ketten nicht so gross ist, als die aus 2 Metallen und 1 Flüssigkeit, so, sagt er, sind sie doch wichtig, um uns gewisse chemische Anomalien zu erklären. Dass Ritter mit dieser Auffassung nicht weit vom Spannungsgesetz ist, leuchtet ein, es fehlt nur die bestimmte Aussprache. Es ist daher kein Wunder, dass Ritter[12]) der erste war, welcher die Volta'sche Säule vereinfachte, indem er die 2 Endplatten beseitigte. Während nach Volta die Säule so gebaut wurde: Silber-Zink-Wasser-Silber-Zink-Wasser etc. . . Wasser-Silber-Zink; baut Ritter: Zink-Wasser-Silber-Zink-Wasser etc. . . Wasser-Silber. Ihm folgen dann Gilbert[13]) und Böckmann[14]) nach, bis diese Einrichtung sich endlich durch Volta's Spannungsgesetz allgemeine Anerkennung verschaffte.

8. Doch noch ehe Ritter Volta's Spannungsgesetz kannte, nämlich vor der Veröffentlichung des Briefes von Volta an Barth[15]), worin jener die neue Entdeckung des Spannungsgesetzes zuerst ankündigte, ohne sie jedoch auszusprechen, hat Ritter mit diesen „Bestimmungsgründen" die Volta'sche Säule selbst berechnet und seine Konstruktion der Säule damit gerechtfertigt. Ich setze eines der von Ritter durchgeführten Beispiele hierher. Es sei eine aus 2 vollständigen Gliedern Z.W.S.Z.W.S. bestehende Kette durch 2 Golddrähte G mit einer Wasserzersetzungsröhre verbunden, so ist, von letzterer anfangend, die Reihenfolge: W.GZ.W.SZ.W.SG.W. Hier berechnet er so: „Gleich-

[12]) Gilb. Annal. VII, p. 373. 1801.
[13]) Gilb. Annal. VII, p. 518. 1801.
[14]) Gilb. Annal. VIII, p. 137. 1801.
[15]) Gilb. Annal. IX, p. 381. 1801.

liegende Bestimmungsgründe zu Oxygen und Hydrogen sind GZ und SZ. Ihnen entgegengesetzt liegt SG. GZ besteht aus GS + SZ; GS wird durch SG gerade aufgehoben. Folglich bleiben genau 2 SZ als Wirkungsgrund der Batterie übrig." Das gesperrt Gedruckte enthält das Spannungsgesetz! Volta unterscheidet sich hiervon nur dadurch, dass er Zahlen dabei setzt und, statt vom Gold anzufangen, vom Zink anfängt. Der Brief Ritter's trägt das Datum des 11. Mai 1801[16]). Volta's Brief datirt dagegen erst vom 29. August desselben Jahres, und die wirkliche Publikation des Spannungsgesetzes vom 7. November.

9. Was nun die chemische Wirkung selbst angeht, so habe ich schon angeführt, dass Nicholson weder das Wasserstoffgas noch auch den Sauerstoff rein erhielt. Auch der Versuch Ritter's über das Verpuffen der beiden Gassorten beweist nicht die völlige Zersetzung; in der Richtung sind die messenden Versuche Davy's[17]), als die ersten, von Wichtigkeit. Um die Gaserzeugung sicher rein zu bekommen, liess er die Zersetzung nicht in einem Gefäss vor sich gehen, sondern in zwei mit einander durch eine frische Muskelfaser verbundenen. In jedes stülpte er eine 4 Zoll hohe, 1/8 Zoll weite, oben geschlossene und mit Wasser gefüllte Röhre, durch deren oberes Ende ein langer dünner Golddraht reichte. Obwohl er nur destillirtes Wasser anwandte, fand er beide Gase, besonders aber den Sauerstoff, unrein. Er schob das auf die noch im Wasser vorhandene Luft. Darum wiederholte er die Zersetzung mit häufig ausgekochtem, destillirtem Wasser. Als Resultat ergab sich nun auf der einen Seite 56 Maass reines Wasserstoffgas, auf der anderen 14 Maass reiner Sauerstoff. Den Grund für diese zu niedrige Zahl des Sauerstoffs findet Davy richtig in dem „Verschlucken" des Sauerstoffs durch das Wasser. Als er daher das Wasser vor der Zersetzung über Quecksilber mit Sauerstoff geschüttelt hatte, so dass es mit diesem Gase gesättigt war, ergab eine siebenstündige Zersetzung 57 Maass reinen Wasserstoff und 27 Maass reinen Sauerstoff, d. h. nahezu das im Wasser vorhandene Verhältniss

Unabhängig von Davy machte gleich nachher auch Simon[18]) in Berlin genaue messende Versuche, die sich nicht nur auf

---

[16]) Gilb. Annal. IX, p. 219. 1801.
[17]) Nicholson's Journ. of Nat. Phil. IV, p. 275 u. 326.
[18]) Gilb. Annal. VIII, p. 30. 1801. und X, p. 282. 1802.

Wasser, sondern auch auf Schwefelsäure etc. bezogen. Später hat Simon auch das gleiche richtige Verhältniss durch Wägung erhalten. Er war es ferner, der die gebogenen Glasröhren zuerst zu diesem Versuch anwandte. Nicht nur durch Messungen und Wägung überzeugte sich Simon von der Wasserzersetzung, sondern auch durch chemische Reaktionen; den Sauerstoff wies er durch das Röthen von Lackmustinktur und andere Zersetzungen mit Kalilauge etc. nach, analog den Wasserstoff.

10. Auch mit dem Vorgange in der Säule selbst beschäftigte sich vor allen Davy[19]). Er schloss einen Volta'schen Becherapparat in sich selbst und erwartete hier in jedem Becher die Gasentwickelung, jedoch vergeblich. Die Zinkstreifen wurden freilich oxydirt, doch fand er die Gasentwickelung hier gar nicht und am Silber nur sehr spärlich. Er findet richtig heraus, dass der Wasserstoff an den grossen Silberplatten kondensirt sei. Das führt ihn zu der Verstärkung der Elemente dadurch, dass er das Wasser mit einer Säure oder mit Metallauflösungen (z. B. Eisenvitriol mischt, „welche geeignet sind, das Zink zu oxydiren und den Wasserstoff zu verschlucken". Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass dies der erste Schritt auf dem Wege zu „konstanten Elementen" ist! Ja Davy geht noch weiter, er sagt: lässt die Wirksamkeit (der Säule) nach, weil das Zink sich mit Eisenoxyd überzogen hat, so braucht man nur etwas Säure zur Auflösung hinzuzutröpfeln, um die vorige Wirksamkeit wieder zu erhalten.

Diese Aktion im Element selbst war auf sehr drastische Weise schon etwas früher durch Wilson[20]) gezeigt, der in ein Gefäss mit Wasser ein Gemenge von Zink- und Kupferfeilspänen schüttete; jetzt entwickelte sich Wasserstoff aus dem Becher, in dem die Zinkspäne oxydirt wurden. Das Wasser wurde also durch die Ströme zwischen Kupfer und Zink zersetzt. Desgleichen gehört hierher das Gegenstück zu Fabbroni's Beobachtung (cf. p. 6) von der grösseren Zersetzung der Metalle bei Berührung. Reinhold[21]) beobachtete nämlich, dass Kupfer sowohl in Wasser wie in Luft viel schwerer oxydirt wird, wenn es mit Zink in Berührung ist, als wenn es frei ist, da durch den Strom Wasserstoff auf seiner Oberfläche kondensirt wird.

[19]) Gilb. Annal. VIII, p. 300. — Nicholson Journal IV, p. 356 u. 527.
[20]) Nicholson Journ. III, p. 147.
[21]) Gilb. Annal. X, p. 309. 1802.

11. Da es sich in all diesen Versuchen wesentlich um die chemische Wirkung des Stromes handelte, so war die Frage, wie diese Zersetzung zu denken sei, von besonderem Interesse. Man beobachtete an einem Pol das Entstehen des Sauerstoffs, am andern das des Wasserstoffs, beides waren die Bestandtheile des Wassers; es fragte sich aber, ob, wie Ritter[22]) es ausdrückt, diese beiden Bestandtheile, Sauerstoff auf der einen, Wasserstoff auf der andern Seite, vor der Zersetzung ein und demselben Molekül Wasser angehört haben. Dass das nicht der Fall sei, wollte Ritter zeigen, indem er die beiden Wassermassen, welche die Elektroden umgaben, durch eine Schicht Schwefelsäure trennte, von der er mit seiner ursprünglich schwachen Säule glaubte gefunden zu haben, dass sie nicht zersetzt werden könne. Nachdem Henry[23]) und nach ihm Cruickshank[24]) und Davy[25]) gezeigt hatten, dass weder concentrirte Schwefelsäure noch auch Salpetersäure der Zersetzung durch einen Strom widerstanden, gab Ritter diesen Versuch preis. In der Sache selbst blieb Ritter bei seiner Meinung. Den gleichen Nachweis wollte Pfaff[26]) durch einen nassen Pfropfen, den er zwischen die beiden Zersetzungszellen als Scheidewand gebracht hatte; liefern; in der einen Zelle fand er an der Elektrode Sauerstoff, in der andern Wasserstoff.

Einen besseren Nachweis für diese getrennte Zersetzung lieferte Davy[27]), welcher die beiden getrennten Wassergefässe, in welche die Elektroden führten, durch zwei Finger seiner Hand leitend verband; kaum hatte er den Schlag bei der Schliessung verspürt, als am Zinkende die Verkalkung (Oxydation), am Silberende die Wasserstoffentwickelung begann, ohne dass an seinen Fingern eine Gasentwickelung stattfand. (Die Polbezeichnung ist nach der ersten Volta'schen Bauart der Säule gemeint.) Das gleiche Resultat fand er mit einer zwischengelegten Muskelfaser, oder einer feuchten Hanfschnur. Auf Grund dieser Versuche glaubte man, dass alles Wasser sich sowohl oxydiren als desoxydiren lasse, und dass die Zersetzung des Wassers eigentlich

---

[22]) Gilb. Annal. IX, p. 265. 1801.
[23]) Nicholson Journal IV, p. 223.
[24]) ib. p. 254.
[25]) ib. p. 275 u. 326.
[26]) Gilb. Annal. VII, p. 364. 1801.
[27]) l. c.

in der Bildung einer Säure einerseits und eines Alkalis andrerseits bestehe. Dass dies nicht richtig sei, sahen sowohl Henry wie auch Ritter ein. Ihre Versuche bewiesen aber thatsächlich gar nichts, denn abgesehen davon, dass sie nicht mit chemisch reinem Wasser arbeiteten, war die Schwefelsäure Ritter's selbstverständlich nicht gänzlich wasserfrei, und sowohl der Pfropfen Pfaff's, wie die thierische Faser Davy's enthielten Wasser genug, um den Zersetzungsvorgang kontinuirlich zu machen. Dass weder Davy's Methode mit den Muskelfasern, noch auch Pfaff's Methode mit dem Pfropfen richtige Resultate liefern konnten, hat zuerst Simon gezeigt[28]).

Während Monge[29]) jene doppelte Wasserzersetzung mit „surhydrogenirtem" Wasser auf der einen und „suroxygenirtem" Wasser auf der andern Seite annahm, kamen Foucroy, Vauquelin und Thenard zu der Hypothese[30]), dafs am Oxygendrahte das Wasser wirklich zersetzt, aber der Wasserstoff von hier durch ein Fluidum, welches sie „Galvanique" nennen, nach der andern Elektrode gebracht werde. Die Theorie Monge's ist auch von Parrot unabhängig von jenem aufgestellt; durch Versuche mit den an den Elektroden vorhandenen Wassermassen glaubt er bewiesen zu haben, dafs die eine Seite über-, die andere unteroxydirt sei. In Bezug auf die galvanischen Ketten hat er die Meinung, dass die Oxydation der Platten die Ursache, nicht die Wirkung der Elektricität sei[31]).

12. Diesen Versuchen gegenüber muss es überraschen, dass Ritter bereits auf dem Wege ist, der für die Theorie der Elektrolyse bis 1887 der maassgebende geblieben ist, obgleich Ritter selbst ihn später wieder verlassen hat. Er sagt[32]): Am Oxygendraht wird wirklich Wasser zersetzt, das Atom Hydrogen, das im ersten Augenblicke dieser Zersetzung in unmittelbarer Nähe des Oxygendrahtes entsteht, entzieht dem unmittelbar an diesem Punkte liegenden, eben noch unzersetzten Atom Wasser

---

[28]) Gilb. Annal. VIII, p. 41 und IV, p. 274; X, p. 297.

[29]) Magasin encyclopédique Ann. 6me. T. VI, p. 375. An. 9.

[30]) ib. p. 371.

[31]) Gilb. Annal. XII, p. 49. 1803. Vergleiche auch Simon's Ansicht: Gilb. Annal. VIII, p. 32; IX, p. 337; X, p. 282.

[32]) Gilb. Annal. IX, p. 281. Die erste Andeutung, aber nicht so klare Durchführung dieser Hypothese findet sich schon: Voigt's Magazin für das Neueste. Bd. II, p. 380 und 381. 1800.

sein Oxygen und macht damit Wasser, während das hierbei freigewordene Hydrogen auf ähnliche Weise auf das folgende dritte Wasseratom, das Hydrogen dieses ebenso auf das vierte u. s. w. wirkt, bis endlich zuletzt an das Wasseratom die Reihe kommt, welches mit dem sogenannten Hydrogendrahte unmittelbar zusammenstösst und nun in der Leitungslinie kein neues Wasseratom neben sich findet, daher es frei bleibt und als Hydrogen bleibend auftritt. Einem ersten Strahle solcher Wirkung folgen dann kontinuirlich andere, und so käme dann recht begreiflich zuletzt die Summe von Oxygen und von Hydrogen zu Stande, die man in der That erhält.

Leider hat Ritter diese Hypothese nicht beibehalten, er glaubte in dem Versuch mit der Schwefelsäure einen Beweis zu haben, dass sich die Zersetzung von einem Drahte nicht bis zum andern fortpflanze, und doch hatte er ein Experiment, welches ihm diese Meinung von dem Schwefelsäureexperiment hätte unwahrscheinlich machen müssen. Ritter nahm nämlich zwei Röhren mit Wasser, die er unter einander durch einen Golddraht verband, in jede der Röhren steckte er einen zweiten Golddraht und verband diese beiden mit den Polen der Säule. Jetzt beobachtete er, wie nicht nur an diesen beiden Drähten in einem Gefäss Sauerstoff, im andern Wasserstoff gebildet wurde, sondern wie auch an den in das Wasser hineinragenden Enden des Verbindungsdrahtes im ersten Gefäss Wasserstoff, im zweiten Sauerstoff entstand[33]). — Ich füge noch hinzu, dass Ritter bereits in derselben Arbeit die Menge des zersetzten Wassers als ein Maass für die Stärke des Stromes ansieht, und sagt, je weiter die Drähte von einander stehen, um so weniger Gasentwickelung findet statt, aber um so schwächer ist auch die ganze Wirksamkeit der geschlossenen Säule. Auch glaubt Ritter, dass bei sehr weiter Entfernung der Drähte, wo die Gasentwickelung nicht mehr konstatirt werden kann, nicht etwa der Strom ganz aufgehört habe, oder die Zersetzung nicht mehr stattfinde, sondern er sei nur so schwach, dass man das wenige Gas nicht mehr beobachten könne.

13. Die nächsten Versuche, Klarheit über diese chemische Aktion zu gewinnen, beschäftigen sich noch mit dem Wasser, obgleich bereits in dieser ersten Zeit nachgewiesen wurde, dass

[33]) Voigt's Magaz. II, p. 381 f. 1800.

das Wasser in reinem Zustande überhaupt nicht zersetzt werden könne. Erman[84]) hat dies ganz bestimmt ausgesprochen. Seine Versuche lehrten ihn: „je reiner das Wasser ist, desto geringer ist sein Leitungsvermögen, und mit diesem Leitungsvermögen steht die Intensität der chemischen Wirkung in geradem Verhältniss.“ Dementsprechend fand er das dem + Pol zugewandte Ende einer Wassersäule an der Oberfläche + elektrisirt, das andere negativ. Die Verfolgung dieser statischen Ladung bei andern schlechtleitenden Körpern führte Erman später zu seiner unheilvollen Theorie unipolarer Leiter. Gleichzeitig mit ihm war auch Biot[85]) zu dem Resultat gekommen, dass Wasser den Strom schlecht leite und die Zersetzbarkeit mit der Leistungsfähigkeit eng zusammenhänge. Auch er macht auf den Unterschied zwischen der Leitung des Stromes durch die Flüssigkeit und der Oberflächenladung aufmerksam.

Durch die Arbeiten Davy's, von denen gleich die Rede sein wird, war diese Eigenschaft des Wassers mehr in Vergessenheit gerathen, bis Porret 1816[86]) dieselbe wieder nachwies und gleichzeitig die erst in neuester Zeit vollgewürdigte Beobachtung machte, dass das Wasser (und jede nicht zersetzbare Flüssigkeit) einen mechanischen Transport erfährt. Porret theilte den Zersetzungsapparat durch eine thierische Membran, und fand, dass beim Durchgang eines galvanischen Stromes an der negativen Elektrode ein Ueberdruck entstand; hier stieg die Wassersäule erheblich, während sie auf der + Elektrodenseite sank.

Die ausführlicheren Versuche über die Zersetzungsfähigkeit des Wassers stellte erst Daniell[87]) an, indem er nachwies, dass bei den Lösungen von Salzen nicht das Wasser zersetzt werde, sondern nur die Beimischungen. Aus diesen Untersuchungen hat die Chemie, speciell die der Salze, die weiteste Förderung erfahren. Daniell ist z. B. der erste, welcher durch die Natur der Ionen nachweist, dass schwefelsaures Natron nicht aufzufassen sei als $SO_3\,NaO$, sondern als $SO_4\,Na$, und dass die Zersetzung in einen primären und sekundären Vorgang, letzterer aus der Wirkung des Wassers bestehend, zu trennen sei. Später sind

---

[84]) Gilb. Annal. X, p. 1. 1802.

[85]) Vorlesung im National Inst. 26 Thremid. a. 9. (14. Aug. 1801.) Gilb. Annal. X, p. 24. 1802.

[86]) Ann. of Philos. Juli 1816. cf. Pogg. Ann. XII, p. 618.

[87]) Phil. Trans. 1839 I, p. 97; 1840 I, p. 209.

diese Resultate über die Nichtzersetzbarkeit des Wassers vielfach bestätigt, es ist nicht nöthig, sie hier weiter zu verfolgen. Wir werden, je nachdem die zu besprechenden Untersuchungen das Wasser als Elektrolyten aufführen, Wasser als Beispiel beibehalten, es ist ja leicht, statt des Wassers einen analogen, wirklich elektrolytischen Körper, wie z. B. Jodkalium oder dergleichen, einzusetzen.

14. Nach jener Arbeit Ritter's, die wir oben erwähnt haben, finden wir die drei Anschauungen vertreten. Die erste ist die der Chemiker, welchen nach Fabbroni's Vorgang die Elektricität nur als ein Produkt der chemischen Thätigkeit erscheint. Da zersetzt sich das Wasser durch die Affinität mit den Metallen, und dabei wird Elektricität erzeugt. Dieser chemischen Richtung huldigten besonders die Engländer unter Wollaston's[88]) Führung; sie gingen darin so weit, dass selbst der Versuch, das Wasser durch die Elektricität der Elektrisirmaschine zu zersetzen, welcher zuerst Ritter gelang, nach ihm Wollaston, v. Marum etc., ebenso erklärt wurde, indem Wollaston die Erregung der Elektricität an der Maschine auf die Oxydation des Kienmayer'schen Amalgams zurückführt. Als Beweis führt er das Versagen der Maschine in „kohlensaurem Gas", oder bei Anwendung von Silber- oder Platinamalgam an. Zu dieser Zersetzung hatten Wollaston und v. Marum Funken von dem Konduktor angewendet, während Ritter Zink- und Platinelektroden mit dem positiven und negativen Konduktor der Maschine verbunden hatte.

Die zweite Gruppe umfasst die, welche ein besonderes Elektricum annahmen, nach Art der oben erwähnten Franzosen. Dies besorgte den Transport der Zersetzungsprodukte. Speciell dachte man sich zwischen dem Elektricum und dem Wasserstoff eine Art Wahlverwandtschaft: es tritt vom Zink das Elektricum in die Flüssigkeit, reisst den Wasserstoff an sich und transportirt ihn bis zur negativen Elektrode, beim Uebertritt in dies Metall lässt es den Wasserstoff frei zurück. Diese Anschauung hat die Franklin'sche Theorie zur Grundlage und fand bei den Anhängern derselben weite Verbreitung, besonders durch Biot's Vertheidigung[89]).

---

[88]) Gilb. Annal. XI, p. 105. 1802. Phil. Trans. 1801. p. 427.
[89]) Gilb. Annal. X, p. 24. 1802.

Die dritte Gruppe bildeten die, welche, wie Ritter es schliesslich wollte, eine Oxydirung und Hydrogenisirung des Wassers annahmen, dies selbst aber nicht als zersetzt ansahen, und damit in Gegensatz traten zu der chemischen Analyse des Wassers, sowie zu den messenden Versuchen, besonders zu denen eines Simon[40]).

15. Ritter's erste hypothetisch ausgesprochene Idee (§ 12) fand weder bei ihm noch seinen Zeitgenossen Anklang. Ritter selbst, welcher mittlerweile Mitglied der Akademie in München wurde, schied allmählich ganz aus der Reihe der Physiker aus und wurde spekulativer Naturphilosoph, wie das treffend in Pfaff's Kritik über sein Buch „Das elektrische System der Körper" offen ausgesprochen ist[41]). Dafür aber wurde Davy[42]) durch seine Versuche zu jener Idee zurückgeführt, und er besonders war es, der diejenige Theorie der Wasserzersetzung (chemischen Wirkung) des Stromes zur Herrschaft brachte, die mit einigen Modalitäten für lange Zeit die herrschende blieb. Doch schon vor Davy war diese Idee von Herrn v. Grotthuss[43]) ausgesprochen und angewandt worden. Nachdem Grotthuss zahlreiche Versuche über Zersetzung von Metallösungen, Schwefelsäure, Salpetersäure etc. vorgeführt, giebt er eine Theorie der Zersetzung, wozu er als Beispiel Wasser wählt. „Es seien a, b, c, d, f die Reihe der Wassermoleküle zwischen den Poldrähten, bei a sei der Oxygen-, bei f der Hydrogenpol. Nun nimmt er an, dass der Oxygenpol das Oxygen anziehe und das Hydrogen abstosse, aber der Hydrogenpol letzteres anziehe und ersteres abstosse; dadurch wird am Oxygenpol das Oxygen des Moleküls a angezogen und dessen Hydrogen abgestossen. Dies Hydrogen des a findet indess sogleich wieder Oxygen, das ihm aus dem Wassertheilchen b entgegenkommt, und vereinigt sich mit demselben zu Wasser. Auf gleiche Weise verbindet sich der freie Wasserstoff des b mit dem entgegenkommenden Sauerstoff des c zu Wasser etc.

[40]) Gilb. Annal. X, p. 282. 1802.

[41]) Gilb. Annal. XXVIII, p. 223. 1808.

[42]) Phil. Trans. 1807, p. 1. Die Abhandlung wurde am 20. Nov. 1806 als Bakerian Lecture vor der Royal Soc. gelesen.

[43]) Theod. Grotthuss, Mém. sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. Rom 1805. Ann. de chimie. T. 58, p. 54. 1806. Gehlen's Journal f. Chemie etc. Bd. V, p. 810. 1808.

Das Entgegengesetzte findet bei dem negativen Polardrahte statt, der durch seine Anziehung des Hydrogen und Abstossung des Oxygen die Wirkung des positiven Pols unterstützt. Es werden also nur die elementarischen Wassertheile zersetzt, die an den Spitzen der Polardrähte sich befinden, während alle übrigen in der Mitte liegenden bloss wechselseitig ihre Principien, aus denen sie zusammengesetzt sind, verwechseln, ohne ihre Natur zu ändern." Diese Theorie wandte Grotthuss auch auf Lösungen an und wollte dadurch auch die Entstehung der Metallniederschläge, besonders die Dendriten erklären. Später hat Grotthuss[44]) diese Theorie noch einmal ausführlich dargelegt und mehr Anklang gefunden, denn seine erste Abhandlung wurde von den damaligen Physikern abgelehnt. Sie enthält übrigens die Grundlage der Davy'schen Theorie vollständig. Ob Davy dieselbe kannte, lässt sich nicht behaupten; da Grotthuss' Arbeit im Aprilheft der Annales de Chimie 1806 abgedruckt ist, Davy's Vorlesung aber im November desselben Jahres stattfand, ist die Kenntniss nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich; denn dass Davy sie nicht erwähnt, beweist bei der allgemeinen englischen Sitte nichts. Uebrigens leidet Davy's Verdienst dadurch nicht.

16. Zunächst zeigt Davy, dass bei der Wasserzersetzung nicht Salpetersäure oder Salzsäure, überhaupt keine Säure auf der einen Seite erzeugt werde und auf der anderen kein Ammoniak, kein Alkali, sondern dass reines Wasser nur in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt werde: dass die Zersetzung von Salzlösungen aber ein zusammengesetzter Process sei, und dass die an den Elektroden auftretenden Zersetzungsprodukte die Bestandtheile des Salzes seien. Auf den hierbei nachgewiesenen Transport der Ionen komme ich später. Die Erklärung des Vorganges giebt Davy mit folgenden Worten[45]): „Der Wasserstoff, die alkalischen Substanzen, die Metalle und gewisse Metalloxyde werden von den negativ elektrisirten Metallflächen angezogen und von den positiv elektrisirten Metallflächen zurückgestossen; dagegen werden der Sauerstoff und die Säuren von den negativ elektrisirten Metallflächen abgestossen, und diese anziehenden und zurückstossenden Kräfte sind energisch genug, um die gewöhnlichen Wirkungen der Wahlverwandtschaft zu zerstören oder zu hemmen. Es ist

[44]) Physisch-chemische Forschungen I. Nürnberg 1820. p. 115.
[45]) Gilb. Annal. 28, p. 38. 1808.

das Natürlichste, anzunehmen, dass die anziehenden und zurückstossenden Kräfte von Theil zu Theil derselben Art wirken, so dass diese Theile in der Flüssigkeit eine Leitung bilden, und dass dadurch das Hinüberführen bewirkt wird, das durch sehr viele Thatsachen bewiesen ist. In dem Falle, wenn Wasser oder Auflösungen von Neutralsalzen die ganze Kette einnehmen, ist es möglich, dass, wenn ihre Bestandtheile geschieden werden, eine ganze Folge von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen durch die Flüssigkeit hindurch stattfindet." Dies zeigt Davy an mehreren Beispielen, in welchen ihm die Ueberführung der Ionen von einer Elektrode zur andern nicht gelingt, sondern die Zersetzungsprodukte in der Mitte sich vereinigen. Dann fährt er fort: „Aus diesen allgemeinen Erscheinungen des Zersetzens und Hinüberführens erklärt es sich ohne Schwierigkeit, auf welche Art der Sauerstoff und der Wasserstoff sich getrennt aus dem Wasser entwickeln. Der Sauerstoff eines Wassertheilchens wird von der positiven Metallfläche angezogen, der Wasserstoff abgestossen, umgekehrt zieht die negative Metallfläche den Wasserstoff des Theilchens an und stösst den Sauerstoff ab. Im Mittelpunkt des flüssigen Bogens muss daher nothwendig eine neue Verbindung zwischen den zurückgestossenen Materien vor sich gehen, einerlei ob eine Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen von einer der elektrisirten Metallflächen zur andern stattfindet, oder ob die Theilchen der äussersten Punkte allein wirksam sind."

Im Anschluss an Volta's Beobachtungen der Berührungselektricität, welche Davy auch auf Flüssigkeiten, Alkalien und Erden ausgedehnt hatte, geht Davy[46]) nun weiter und spricht allen verschiedenen Körpern einen bestimmten, elektrischen Charakter zu, da, wenn sie in der Berührung positiv oder negativ werden, sie diesen Charakter auch bei Verbindungen behalten; doch treten diese elektrischen Kräfte nur in Bezug auf andere Körper in Wirksamkeit. So ist Sauerstoff in Bezug auf Metalle mit einem negativen, Wasserstoff mit einem positiven Vermögen versehen. Das lässt sich durch experimentelle Prüfung ausdehnen auf ganze Kategorien; dann sind alle Säuren dem Sauerstoff, alle Alkalien dem Wasserstoff analog. Diese elektrischen Kräfte der Elemente wirken nun nicht nur bei der Zersetzung durch den Strom, sondern auch bei chemischen Verbindungen; sie erklären

[46]) Phil. Trans. l. c. Gilb. Annal. 28, p. 161. 1808.

die Wahlverwandtschaften. Denn wenn zwei Körper sich gegen einen dritten gleichartig elektrisch verhalten, so sind sie doch durch den Grad der Kraft, mit der sie jenen anziehen oder abstossen, verschieden, und es erklärt sich daraus, wie eine Verbindung gelöst und eine neue geschaffen wird. Analog erklären sich auch dreifache Verbindungen aus dem entgegengesetzten Verhalten zweier Körper, die auf einen dritten anziehend, wenn auch in verschiedenem Grade, wirken.

Dieser Anschauung gemäss wird nun die Kraft der entgegengesetzten Elektricitäten bei der Zersetzung durch den Strom von den Polflächen nur bis zu einer bestimmten Entfernung wirken, und auch in Röhren, deren halbe Länge diese Wirkungsgrenze überschreitet, wird in der Mitte eine neutrale Schicht vorhanden sein. Dementsprechend ist auch die bei chemischen Verbindungen auftretende Erwärmung nichts Anderes, als was die Elektricität beim Durchgange durch feste Körper ebenfalls liefert. Der ganze galvanische Strom ist danach so aufzufassen, dass die elektrischen Kräfte das Gleichgewicht aufheben, die chemischen Veränderungen aber dasselbe wieder herstellen. —

Davy ist hiernach der Schöpfer der Theorie, wonach die Elemente in elektropositive und elektronegative Radikale getheilt werden, d. h. der elektrischen Theorie der Chemie. Nach Davy nehmen alle Moleküle des Elektrolyten zwischen den Elektroden gleichmässig an der Zersetzung Theil, und zwar erfährt das Elektrolyt selbst einen Transport von einer Elektrode zur andern.

17. Die Idee Davy's, dass alle chemischen Verbindungen auch als Resultate der elektrischen Eigenschaften der Radikale aufzufassen seien, dass die Elemente also immer einen bestimmten elektrischen Charakter hätten, musste bald auf Widerspruch stossen. Nach Berzelius[47]) entsteht die positive und negative Elektricität an den Radikalen erst bei ihrer Verbindung, so zwar, dass das Radikal zunächst neutral ist, sobald aber ein anderes sich mit ihm chemisch verbindet, wird jedes von beiden in bestimmtem Sinne elektrisch, wie wenn Kupfer und Zink sich berühren. Es begiebt sich also die positive Elektricität nach dem einen Radikal, die negative nach dem andern. Dieser Vorgang lässt sich nur so deuten, dass jedes Radikal von positiver und negativer Elektricität gleichviel besitzt; in der Berührung wird

[47]) Schweigg. Journ. VI, p. 120. 1812.

dann bei jedem eine Art frei, beim ersten positive, beim zweiten negative, und die das Molekül bildenden Radikale bleiben mit entgegengesetzter Elektricität behaftet. Bei dem Wasser würde also in der ursprünglichen Bildung desselben aus Wasserstoff und Sauerstoff ersterer sein Quantum negativer, letzterer sein Quantum positiver Elektricität als freie Elektricität verloren haben, und es bleibt im Wassermolekül das H positiv, das O negativ zurück.

18. Bei weiterer Durcharbeitung dieser Anschauung kam Berzelius[48]) dann auf eine elektrochemische Reihe, in welche er alle Elemente nach Art der Volta'schen Spannungsreihe so einordnete, dass bei einer chemischen Verbindung eines vorhergehenden mit einem folgenden ersteres negativ, letzteres positiv würde. Das negativste Radikal war danach der Sauerstoff, dem schloss sich Schwefel, Selen, Stickstoff, die Salzbildner u. s. w. an, und am positiven Ende figurirten die Alkalien. Es hängt das zusammen mit der damaligen Anschauung, dass Säure und Basis die entgegengesetzten Charaktere waren, die verbunden das Salz bildeten. Erst durch Daniell's Untersuchungen über die Zersetzung des schwefelsauren Natron und analoger Körper wurde diese Ansicht definitiv beseitigt. Danach zerlegt der Strom das Salz in Metall und Säurerest. Dieser Zersetzung entsprechend ist also das Salz zu definiren. Das Lösungsmittel aber wird nur dadurch zersetzt, dass die Radikale des zersetzten Salzes mit demselben secundäre Reaktionen eingehen. Es soll nebenbei erwähnt werden, dass hierbei auch, wie ich glaube zuerst, Daniell[49]) die Theorie der Wahlverwandtschaften durch die Substitution ersetzte. — Dass die Berzelius'sche Reihe nicht aufrecht erhalten werden kann, war durch diese Daniell'sche Untersuchung bereits klar gestellt, in vollem Umfange wurde sie erst durch Hittorf[50]) beseitigt, indem erstens nicht alle nach dieser Reihe möglichen binären Verbindungen herstellbar sind, und ferner nicht alle binären Verbindungen, die existiren, direkt ohne Einwirkung von Nebenzersetzungen zersetzbar sind. Als sicher kann nur gelten, dass der Sauerstoff stets als elektronegatives Radikal, die Metalle und der Wasserstoff als positive Radikale auftreten, wie Faraday nachgewiesen hat.

---

[48]) Gilb. Annal. 42, p. 45. 1812, und Lehrbuch der Chemie 1843, p. 118.

[49]) Pogg. Annal. Ergänzungsband I. 1840. p. 565.

[50]) Pogg. Annal. 89, p. 177. 1853; 98, p. 1. 1856; 103, p. 1. 1858; 106, p. 317 und p. 513. 1859.

19. Nahe verwandt mit der Berzelius'schen Theorie ist die Ampère's[51]), welche er in einem Briefe an van Beck äussert. Danach befinden sich die Moleküle der Körper in einem sich gleich bleibenden, elektrischen Zustande, der von ihrer Natur abhängt; ein Sauerstofftheilchen z. B. ist stets in elektronegativem Zustande, zersetzt dadurch das umgebende neutrale Fluidum, stösst die negative Elektricität zurück und zieht die positive an, welche um dasselbe eine Art Atmosphäre bildet, die die negative Elektricität des Theilchens gebunden hält und sie dadurch am freien Hervortreten in ihrer Wirkung nach aussen hindert. Ein Wasserstofftheilchen, welches beständig positiv ist, ist mit einer Atmosphäre negativer Elektricität umgeben. Alle Körper, welche sich zur Säure neigen, verhalten sich wie Sauerstoff; alle, welche sich zur Alkalität neigen, wie Wasserstoff.

20. Der Vollständigkeit wegen möchte ich auch die Theorie Schweigger's[52]) erwähnen, wonach die Theilchen der Körper polar elektrisch sind. Diese Polarität soll von der Temperatur abhängig sein und mit ihr geändert werden nach Art der Krystallelektricität. Schweigger erklärt so die Adhäsion und Cohäsion der Körper, ist in Bezug auf die chemische Wirkung aber wenig glücklich.

21. Mehr leistet die Theorie Fechner's[53]). „Jedes Atom ist neutral elektrisch, wenn aber zwei verschiedene, z. B. Wasserstofftheilchen und Sauerstofftheilchen, in sehr kleinen Abstand von einander kommen, so geht derselbe Process zwischen ihnen vor sich, wie bei der Berührung von Zink und Kupfer. Es vereinigt sich nämlich ein Antheil positiver Elektricität des Sauerstoffs und negativer Elektricität des Wasserstoffs in dem sehr kleinen Zwischenraume zwischen beiden (Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung), wodurch beide Theilchen respektive mit entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurückbleiben, und sich vermöge derselben bleibend anziehen und festhalten (chemische Verwandtschaft), da der Einfluss, der sie entgegengesetzt elektrisch hält, nämlich die Berührungsnähe, fortdauert. Sie würden sogar vermöge dieser Anziehung zur absoluten Berührung kommen,

[51]) Journal de Phys. 1821, p. 450. Die Uebersetzung des franz. Textes ist nach Fechner gegeben.

[52]) Schweigger's Journal 5, p. 57; 39, p. 214; 40, p. 237.

[53]) Fechner's Lehrbuch der Elektricität III, p. 372, und Pogg. Annal. 44, p. 37, 1838.

wenn nicht ein anderer, thatsächlich in den Körpern vorhandener, repulsiver Einfluss (Wärme?), welcher mit der Nähe der Körpertheilchen an Wirksamkeit in stärkerem Verhältnisse zunimmt als die anziehenden Kräfte, bei einem gewissen Abstande Gleichgewicht hervorbrächte". Es tritt hier also keine freie Elektricität auf, und das ist ein Vorzug vor Berzelius. Ein Vorzug, den die Theorien beider vor der Davy's haben, ist der, dass der Scheidungs- respektive Wiedervereinigungs-Process der positiven und negativen Elektricität durch alle zwischen den Elektroden liegenden Moleküle gleichmässig fortgeht, und dadurch die Gleichheit der Stromintensität innerhalb der Zersetzungszelle und in der metallischen Leitung ausgesprochen ist.

22. Dieser Forderung genügt nicht die von de la Rive[54]) und Becquerel[55]) vertretene Ansicht, die in Frankreich viele Anhänger fand, und die scheinbar aus der Theorie Biot's über das „Galvanique" entstanden ist. Jene nehmen an, dass, wenn eine binäre oder ternäre Verbindung direkt vom Strom zersetzt wird, die Zersetzung in der Weise geschehe, dass für ein Aequivalent Elektricität (d. h. für die Elektricitätsmenge, welche eine Unze Wasser zersetzt) ein Aequivalent des elektronegativen Elements oder des sauren Bestandtheils der Verbindung sich zum positiven Pol begiebt, und die entsprechende Menge des elektropositiven Elements oder basischen Bestandtheils zum negativen.

Noch weniger mit den Thatsachen in Uebereinstimmung ist Pouillet's Ansicht[56]), dass bei der Zersetzung des Goldchlorids (und somit aller Metallsalze) der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, alle chemische Kraft dagegen im negativen Pol liege, dass dieser das Gold aufnehme, das Chlor dagegen durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Ansammlung zusende. Pouillet wurde zu dieser Ansicht gebracht durch die Beobachtung, dass eine Goldlösung, in eine U-förmige Röhre gebracht, welche in der Krümmung etwas verengt war und in ihren weiteren Theilen die Elektroden aufnahm, auf der Seite der negativen Elektrode ihres Goldes beraubt war, im positiven Schenkel dagegen ihren ursprünglichen Goldgehalt behielt.

---

[54]) Annal. de Chim. et de Phys. 28, p. 201. 1825.
[55]) Annal. de Chim. et de Phys. S. III, T. 11, p. 162 u. p. 257. 1844.
[56]) Compt. rend. 1845, 26. Mai. Pogg. Annal. 65, p. 474.

Dahin gehört auch die frühere Theorie von Riffault und Chompré[57]), welche den Strom in einen positiven, von der positiven Elektrode nach der negativen, und einen negativen, in entgegengesetzter Richtung, zerlegt dachten, und nun meinten, der negative Strom sammle die Säuren und führe sie zum positiven Pol, der positive Strom aber besorge den Transport der Basen in entgegengesetzter Richtung; zum Ueberfluss behaupteten sie sogar, der positive Strom sei stärker als der negative.

Endlich schliesst sich Hachette[58]) der früheren Ansicht Monge's an, dass die positive wie die negative Elektricität für sich zersetzend wirke, und die Wirkung der einen nicht nothwendig mit der der andern zusammenfalle, die eine erzeuge Sauerstoff, die andere Wasserstoff, aber die Wirkungen brauchen nicht gleichzeitig zu geschehen.

23. Während so Hypothesen an Hypothesen gereiht wurden, die den damals bereits bekannten Experimenten widersprachen, hat Gmelin[59]) die alte Grotthuss'sche Anschauung in etwas modificirter Form wieder aufgenommen. Er sagt: „Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind und aus deren Vereinigung Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält positive oder negative Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, die Anionen, halten positive Elektricität gebunden, die elektropositiven Stoffe, Kationen, halten dagegen negative Elektricität. Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die positive Elektricität des ersteren mit der negativen des letzteren zu Wärme." — Daneben giebt es auch noch Wärme durch rein chemische Vorgänge; es sind also nicht, wie nach der chemischen Theorie, die elektrischen Aktionen durchaus identisch mit den chemischen. Zu diesen rein chemischen Wirkungen gehören die Zersetzungen durch Wärmezufuhr, oder durch Hinzutreten eines wägbaren Stoffes.

Die galvanisch-chemische Wirkung ist so zu erklären: die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, dass sich die Sauer-

[57]) Annal. de Chim. 1807. T. 63, p. 83.

[58]) Annal. de Chim. 1832. T. 51, p. 73.

[59]) Pogg. Annal. 44, p. 1, 1838. Handbuch d. theor. Chemie I, p. 187, 3. Aufl.

stoffatome des zunächstliegenden Wassers dem Zink zukehren. Diese Stellung der Atome des Wassers pflanzt sich vom Zink bis zum Kupfer fort. Während sich nun das nächstliegende Sauerstoffatom mit dem Zink zu Zinkoxyd vereinigt, tritt das freigewordene Wasserstoffatom zu dem Sauerstoffatom des nächstgelegenen Wassertheilchens, und so geht es durch die ganze Reihe, bis das letzte Wasserstoffatom am Kupfer frei wird. In demselben Augenblick bewirkt die Affinität des Zinks zum Sauerstoff eine allgemeine Drehung der Wassertheilchen um 180° etc. Diese Drehungen erfolgen abwechselnd bald nach oben, bald nach unten, so dass die Wasserstoffatome sich in Schlangenlinien um einander drehen. Der am Kupfer frei werdende Wasserstoff erhält aus dem Kupfer die negative Elektricität und die positive des Kupfers begiebt sich zum Zink, während dessen negative zum Kupfer geht.

Gmelin kommt in Folge dessen auch zu dem Satze: „Der elektrische Strom geht nicht eigentlich durch die Flüssigkeit, sie ist nur scheinbar leitend, weil sie in der Zersetzung fortwährend die hinzuströmenden Elektricitäten absorbirt.“ Damit nähert sich Gmelin dem Satze Faraday's, dass die Flüssigkeiten die Elektricität nur insofern leiten, als sie zersetzt werden.

24. Auf die Einzelheiten der langen Faraday'schen Untersuchungen[60]) einzugehen, kann hier nicht Aufgabe und Ziel sein. Wir haben uns mit den vorzüglichsten Resultaten und mit seiner Theorie zu beschäftigen. Faraday beginnt seine elektrolytischen Untersuchungen mit der Feststellung des Einflusses von Aggregatzustand und Wärme auf das Leitungsvermögen, vor allem dient ihm Wasser und Eis als Beobachtungsmaterial. Dann wendet er sich den Experimenten zu, die wesentlich schon Davy ausgeführt hatte. Dabei ist zu beachten, dass Davy eine Zeit lang seine oben wiedergegebene Theorie aufgegeben hat; während er z. B. 1801 schon geschmolzenes Aetzkali etc. leitend fand und zersetzte,

---

[60]) Faraday's elektrolytische Untersuchungen finden sich in seinen Experim. researches. Serie IV, V, VI, VII, VIII, XII, XIII, XIV, XVI, XVII und sind in Pogg. Annal. Bd. 31, p. 225 u. 237; Bd. 32, p. 401; Bd. 33, p. 149, 301, 316, 433, 481, 506; Bd. 35, p. 1 u. 222; Bd. 47, p. 46; Bd. 48, p. 515; Ergänzungsband I, p. 249 und 276; Bd. 52, p. 149, 158, 163, 547; Bd. 53, p. 552 reproducirt. Ich werde die hauptsächlichsten Stellen besonders citiren, nicht aber jeden Satz, obwohl ich dieselben nicht genau in der Reihenfolge Faraday's anführen werde.

spricht er 1812 die Meinung aus[61]), dass die Anwesenheit von Wasser bei der Zersetzung durchaus nothwendig sei und dass wesentlich dieses die Zersetzung bedinge. Später (1826) ist er freilich zu der ersten Ansicht zurückgekehrt[62]). Faraday zeigt durch sorgfältige Versuche, dass das Wasser durchaus nicht die Zersetzung bedinge, sondern nur ein Beispiel, wie viele andere binäre Verbindungen, sei für die Zersetzung. Er findet auch, dass das Wasser eigentlich im geringeren Grade zersetzt werde und schlechter leitend sei, als viele, ja die meisten andern Verbindungen, allein Erman's Resultate scheint er nicht gekannt zu haben und wird in dieser Beziehung von Daniell überholt (cf. oben § 13). Darauf wendet sich Faraday gegen die Ansicht, dass die Zersetzung von den Elektroden ausgehe; indem er zeigt, dass die Zersetzung freilich von dem Hindurchgehen des Stromes abhänge, aber von der Art, wie er in das Elektrolyt gelangt, ganz unabhängig sei, dass die chemische Kraft des Stromes überall dieselbe sei, dass die Menge der Zersetzung lediglich von der Menge der durchgehenden Elektricität abhänge, dass die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit gerade so gross sei, wie die Zersetzungsfähigkeit, dass die Summe der chemischen Zersetzungen für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch der Querschnitt von den Polen (Elektroden) habe, stets konstant sei, vorausgesetzt, dass die Intensität des Stromes dieselbe bleibe, und dass jener Querschnitt alle Theile des durch den Leiter gehenden Stromes umfasse.

25. Bei der Erklärung dieser Thatsachen perhorrescirt Faraday die leicht materialistisch aufgefasste Ausdrucksweise von einem elektrischen Fluidum. Ein elektrischer Strom lässt sich nach ihm am besten auffassen als „die Achse einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke, aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt[63])." Später hat er diesen Gedanken so ausgesprochen: „Ich werde das Wort Strom als Ausdruck für einen gewissen Zustand und eine gewisse Beziehung von als wandernd vorausgesetzten Kräften gebrauchen." Es soll

---

[61]) Elements of chemical Philos. 1812, p. 169.

[62]) Phil. Trans. 1826, p. 406.

[63]) Exp. research. S. V, § 517. An axis of power having contrary forces, exactly equal in amount, in contrary directions. cf. Pogg. Annal. Bd. 32, p. 431.

aber mit dem Wort Strom ja nicht an etwas Fliessendes gedacht werden; es ist von der Vorstellung eines Fluidums, auch wenn man es imponderabel nennt, durchaus abzusehen[64]).

Der Vorgang der chemischen Zersetzung lässt sich dann mit Faraday's Worten so darstellen: Es scheint, dass der Effekt hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte innere Korpuskular-Aktion, und dass sie herrührt von einer Kraft, die entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, geschwächt oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen. So hängt der Effekt wesentlich von der entgegengesetzten chemischen Affinität ab. Dabei muss dann vorausgesetzt werden, dass die Atome der elektrolytischen Moleküle auch an und für sich eine Wirkung auf die Atome benachbarter Moleküle ausüben, so z. B. äussert ein Wasserstoffatom eines Wassertheilchens auf die Sauerstofftheilchen benachbarter Moleküle auch eine anziehende Wirkung, nur nicht von der gleichen Stärke, wie auf das, womit es zu Wasser verbunden ist, und die Wirkung des Stromes bezieht sich dann auf die Abänderung eben dieses Verhältnisses; so ist denn die Ansammlung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden nicht Folge einer von den letzteren ausgeübten Anziehung, sondern vielmehr Folge einer Ausstossung seitens der in Zersetzung begriffenen Massen. Bei Faraday liegt also der Schwerpunkt der Erklärung im Elektrolyt selbst und dessen chemischen Kräften.

26. Ich habe schon immer von Elektroden, Elektrolyt etc. gesprochen, es muss aber beachtet werden, dass diese Bezeichnungen erst von Faraday eingeführt sind[65]). Danach heissen die Substanzen oder vielmehr die Flächen, durch welche der Strom in

---

[64]) Exp. research. S. XIII, § 1617.
[65]) Exp. research. S. VII, §§ 662—665.

den zu zersetzenden Körper, das Elektrolyt, eintritt, die Elektroden, die Eintrittsfläche heisst Anode, die Austrittsfläche Kathode; die Zersetzungsprodukte heissen Ionen, dasjenige, welches sich zur Anode begiebt, Anion, das, welches zur Kathode geht, Kation. Diese Faraday'sche Bezeichnungsweise hat sich ja allgemein eingebürgert, nur pflegen wir jetzt nicht die Flächen des Eintritts und Austritts Elektroden zu nennen, sondern die Körper, durch welche es geschieht, selbst.

27. Gewisse Anomalien, z. B. die Eigenthümlichkeit, dass Zinnchlorür sehr leitend und leicht zersetzbar, Zinnchlorid dagegen beides nicht ist, veranlassten Faraday, zu untersuchen, ob es ein Gesetz gebe, welches die Zersetzbarkeit in eine bestimmte Beziehung zu den Aequivalenten der Elemente bringe. Zunächst ergiebt sich ihm für Wasser der Satz, dass, wenn man dasselbe dem elektrischen Strome unterwirft, eine Menge von ihm zersetzt wird, die genau der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist. Auf diesem Satze beruht die Messung des Stromes durch die Voltameter oder, wie Faraday sie nennt, Volta-Elektrometer.

Obgleich dieser Satz ursprünglich nur für die Wasserzersetzung behauptet ist, zwingen Faraday doch die zahlreichen Untersuchungen an anderen binären Verbindungen, ihn als allgemein gültig auszusprechen[66]) in der Form, dass die chemische Kraft eines elektrischen Stromes direkt proportional ist der absoluten Menge von hindurchgegangener Elektricität. Die Resultate seiner Beobachtungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Ein einzelnes, mit keinem anderen verbundenes Ion geht zu keiner Elektrode, es ist indifferent gegen den Strom.

2. Wenn ein Anion mit einem Kation im richtigen Verhältniss verbunden ist, so werden beide wandern, das eine zur Anode, das andere zur Kathode, es muss also stets, wenn ein Ion zu einer Elektrode geht, ein anderes zur anderen gehen.

3. Unter Körpern, aus denselben zwei Ionen zusammengesetzt, giebt es nur einen Elektrolyten, gemäss dem Gesetz, dass die elementaren Ionen nur in gleich viel elektrochemischen Aequivalenten und nicht in Multiplis derselben zu den Elektroden gehen.

4. Ein für sich nicht zersetzbarer Leiter wird auch in Ver-

---

[66]) Exp. research. S. VII, § 821.

bindungen nicht zersetzt, sondern kann nur als ein Ion wirken und als Ganzes zu einer Elektrode gehen, er kann aber durch eine sekundäre, rein chemische Aktion zersetzt werden.

5. Die Natur der Elektroden, vorausgesetzt nur, dass sie leitend sind, bewirkt keinen Unterschied in der elektro-chemischen Aktion, weder in deren Art noch deren Grad, aber einen starken Einfluss hat sie vermöge sekundärer Aktion auf den Zustand, in welchem die Ionen zuletzt erscheinen. Daher kann man die Ionen unter Umständen im verbundenen Zustand auffangen, wenn sie im freien nicht behandelbar sein würden.

6. Eine Substanz, welche als Elektrode sich ganz mit dem an ihr entwickelten Ion verbindet, ist selbst ein Ion, und verbindet sich in dergleichen Fällen in der durch ihr elektro-chemisches Aequivalent vorgestellten Menge.

7. Zusammengesetzte Ionen sind nicht nothwendig zusammengesetzt aus elektro-chemischen Aequivalenten einfacher Ionen.

8. Elektro-chemische Aequivalente sind immer übereinstimmend, d. h. stets die nämliche Zahl, und sind gleich den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten. Z. B. das Aequivalent des Bleies ist 103,5, ob es vom Sauerstoff, Jod oder Chlor getrennt wird[67]). Dieser achte Satz wird heute gewöhnlich in der von Helmholtz gegebenen Fassung ausgesprochen: Ein Strom von bestimmter Stärke macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen frei, oder führt sie in andere Kombinationen über. Er bildet das Grundgesetz der Elektro-Chemie.

Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass, obgleich Faraday sehr wohl die sekundären von den primären Wirkungen schied, und wiederholt auf die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung aufmerksam macht, obgleich er durch seine Versuche auf die geringe Zersetzbarkeit des reinen Wassers gekommen ist, er doch ausdrücklich betont, dass die Wasserzersetzung primär, nicht sekundär sei. Erst Daniell bewies den Satz, dass in wässrigen Lösungen der Strom nur das Salz zersetze, nicht auch das Wasser, sondern dass dessen Zersetzung sekundär sei.

28. Für Faraday war die Folge aus jenem Aequivalentgesetz, dass er den Strom lediglich als das Produkt chemischer Aktionen ansah.

---

[67]) Exp. research. S. VII, § 826—836.

Er sagt: „Der Kontakt hat nichts mit der Erzeugung des Stromes zu thun“ (S. VIII, § 915), und an anderer Stelle: „Ich bin jetzt für die Meinung de la Rives' und glaube, dass in der Volta'schen Säule der blosse Kontakt nichts zur Erregung des Stromes beiträgt“ (S. XVI, § 1801).

29. Die gleiche Menge Elektricität, welche nöthig ist, um eine bestimmte Zersetzung hervorzurufen, wird bei der durch chemische Aktion bewirkten Zersetzung gewonnen, und man kann direkt sagen: die äquivalenten Gewichte der Körper sind einfach diejenigen Mengen von ihnen, welche gleiche Elektricitätsmengen oder gleiche Elektricität besitzen[68]). „Wenn die chemische Aktion, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet[69]).“ — Die Elektrolyse ist danach eine nothwendige Folge der chemischen Konstitution, und die Wirkung der Elektricität bei derselben ist vergleichbar mit der, welche Faraday für alle Dielektrica, d. h. zur Erklärung der Influenz, lehrt, sie besorgt hier nur einen Polarisationszustand; man kann daher auch sprechen von dem negativen und positiven Pol des Elektrolyts[70]).

Trotzdem lässt sich bei einem Elektrolyt und bei bestimmten Elektroden nicht der Vorgang der Zersetzung ohne Weiteres voraussagen, da sehr viele sekundäre Wirkungen die theoretisch erwarteten primären vollständig verdecken können. Daraus folgt, dass jede einfache Substanz mit den verschiedenen Elektroden besonders untersucht werden muss.

30. Eine ganz analoge Ansicht hatte übrigens schon 1802 Heidmann in einer Arbeit, die sonst viel Unrichtiges enthält, ausgesprochen mit dem Satz: dass die Dauer der Wirkung und der Erregung einer elektrischen Flüssigkeit (des elektrischen Stromes) gleich sei der Dauer der Zersetzung des Wassers und der Oxydation der Metalle in jeder Schicht, und dass daher auch hier die Elektricität als blosses Produkt dieser chemischen Veränderungen anzusehen sei[71]).

Es ist Angesichts der Anwendung der Akkumulatoren zur Erzeugung stärkster Ströme wohl nicht uninteressant, dass der

---

[68]) Exp. research. S. VII, § 869.
[69]) Ser. XVII, § 2040.
[70]) Ser. XII, § 1345.
[71]) Gilb. Annal. 10, p. 52. 1802.

geistvolle Faraday schon hofft und glaubt, „dass bei geschickter Behandlung der chemischen Aktion wir in den Stand gesetzt werden, die Kraft der Batterien so zu erhöhen, dass sie mehr als tausendmal stärker sind, als die uns gegenwärtig zu Gebote stehenden[72]).

31. Ein Moment darf zur vollen Würdigung der Faraday'schen Verdienste nicht ausser Acht gelassen werden. Faraday's Untersuchungen fallen in die Zeit unmittelbar vor Auffindung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft, und er ist als ein Vorläufer dieser Naturanschauung zu betrachten. Er suchte ein Aequivalent für die grosse Arbeitsleistung des Stromes. Die Kontakttheorie konnte diese in der damaligen Fassung gar nicht geben, denn es war nicht abzusehen, wie durch die Berührung zweier Körper eine scheinbar unerschöpfliche Quelle von Kraft gewonnen werden könne. Das rechtfertigte Faraday's Ableugnen der Kontaktkraft und sein Bemühen, das Volta'sche Experiment auf Grund chemischer Vorgänge an der Berührungsstelle zu erklären. Die Faraday'sche Meinung spricht sich am kürzesten so aus: „Der Wärmewerth der im Element stattfindenden Zersetzungen ist gleich dem Wärmewerth der Summe aller vom Strom geleisteten Arbeiten."

Es ist gegen diese Behauptung nicht etwa der Einwand zu machen, dass der Induktionsstrom auch chemische Zersetzung liefern könne, wie Poggendorff es thut[73]). Denn die zur Erzeugung jenes gelieferte Arbeit ist in der Maschine vorhanden; wo aber durch mechanische Mittel keine Arbeit geleistet wird, da ist eben die chemische Arbeit im Element nothwendig, wenn Strom entstehen soll.

32. Die Frage: wie nun eigentlich der Strom selbst im Element entsteht, ist von Faraday nicht beantwortet, und daran hinderte ihn die Nichtberücksichtigung der Kontaktkraft. Wie diese in den Rahmen der Faraday'schen Anschauung unterzubringen ist, lehrt am besten v. Helmholtz[74]). Hält man daran fest, dass die Leiter zweiter Klasse, die zersetzbaren Leiter, eben deshalb der Spannungsreihe nicht folgen, weil sie den Strom nur leiten, insofern sie zersetzt werden, so lässt sich die Kontakt-

[72]) Ser. VII, § 873.

[73]) Pogg. Annal. Bd. 44, p. 644. 1838.

[74]) v. Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847, p. 46 ff. Gesammelte Abhandl. I, p. 48.

kraft nur auf anziehende Kraft und abstossende Kräfte zurückführen. Es lassen sich alle Erscheinungen in Leitern erster Klasse (Metallen) herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Elektricitäten, und dass diese Anziehungskräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken, während die Elektricitäten auf einander dies auch in grösseren thun. Danach besteht die Kontaktkraft in der Differenz der Anziehungskräfte, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Elektricitäten dieser Stelle ausüben, und das elektrische Gleichgewicht muss eintreten, wenn ein elektrisches Theilchen, welches von dem einen zum anderen übergeht, nichts mehr an lebendiger Kraft verliert oder gewinnt.

Diese Anschauung von dem Wesen der Kontaktelektricität hat sich erst durch Wiedemann's später zu besprechende Darstellung in die Theorie der Stromerregung eingebürgert.

33. Zunächst wenden wir uns den weiteren Versuchen zu, die Elektrolyse zu erklären. R. Kohlrausch[75]) sieht die Natur der binären Verbindungen so an: Als die Bestandtheile des Wassers sich chemisch verbanden, hat eine Zerlegung ihrer neutralen Elektricitäten stattgefunden. Der Wasserstoff gab eine gewisse Menge — q seiner neutralen Elektricität an den Sauerstoff, und dieser eine Menge + q (respektive q^1) seines positiven Theiles an jenen ab. Das Wasserstoffatom hat also einen Ueberschuss von + 2 q positiver Elektricität, das Sauerstofftheilchen dagegen — 2 q als freie Elektricität. Soll nun das H-Atom getrennt werden und unelektrisch bestehen, so muss es die abgegebene Menge — q wieder aufnehmen und + q abgeben, dies muss also an den Elektroden stattfinden, d. h. an der Elektrode muss dem Wasserstoff — q zugeführt werden, dem Sauerstoff an der entgegengesetzten + q, durch den Draht strömt also fortwährend ± q. Wenn nun im Elektrolyten die Ionen in ihrer Bewegung die Elektricitätsleitung bewirken, so wandern hier ja + 2 q und — 2 q. Daraus müsste man also den Schluss ziehen, dass die Intensität des Stromes im Elektrolyten doppelt so stark sei, wie in der metallischen Schliessung. Das Experiment lehrt aber, dass das nicht der Fall ist, so entsteht eine Schwierigkeit, dies zu erklären. Diese Erklärung liefert Kohlrausch (l. c. p. 564), indem er

---

[75]) Pogg. Annal. Bd. 97, p. 392. 1856.

betont, dass bei der Zersetzung ja das H-Atom allein von einem Molekül zum andern wandert, also hier nur + 2 q bewegt wird, auf derselben Strecke aber nicht gleichzeitig auch das O-Atom mit — 2 q geht, sondern dies bewegt sich ebenfalls allein, bis es mit dem Wasserstoff wieder vereinigt ist. Auf den einzelnen Wegstrecken hätten wir uns also bald — 2 q nach der einen, bald + 2 q nach der entgegengesetzten Richtung bewegt zu denken. Nun ist ein Strom — 2 q, nach einer Seite bewegt, genau dasselbe wie + q und — q gleichzeitig nach entgegengesetzten Richtungen; daher ist die Stromstärke im Elektrolyt dieselbe wie in der festen Leitung.

Einen Vorwurf, welcher dieser Theorie gemacht ist, dass dieselbe nur in Verbindung mit einer bestimmten Anschauung über das Wesen der Elektricität anwendbar sei, der nämlich, dass es ein positives und negatives elektrisches Fluidum gebe, kann ich nicht als gerechtfertigt ansehen. Wenngleich die Darstellung so eingerichtet ist, dass sie dieser Vorstellung entspricht, so ist dieselbe doch auch auf alle andern Anschauungen unter entsprechender Aenderung der Bezeichnungsweise übertragbar. Aber die Schwierigkeit, welche diese Theorie hat, liegt in der Annahme der freien Elektricität in den Molekülen und darin, dass in dem Elektrolyten freilich nicht die doppelte Stromstärke besteht, wohl aber die doppelte elektromotorische Kraft thätig sein müsste; denn es handelt sich dabei stets um die Wirkung von + 2 q und — 2 q.

34. Ich habe seiner Zeit (§ 18 u. 13) schon angegeben, dass Daniell der erste war, welcher in Lösungen allein die Zersetzung der Salze durch den Strom annahm, die Zersetzung des Wassers oder des Lösungsmittels aber erst durch sekundäre Wirkungen erklärte. Gegen seine Auffassung machte man besonders geltend, dass die dadurch geforderten Atomkomplexe wie SO_4, welches er unter dem Namen Oxysulphion einführte, nicht nachweisbar existirten. Daniell und mit ihm Miller[76]) nahmen darum an, dass diese theoretisch eingeführten Atomkomplexe von selbst an der positiven Elektrode zerfielen, so dass das Nichterscheinen derselben nicht auffällig sei. Derselben Meinung waren auch Buff[77]),

[76]) Philos. Transactions. 1844. p. 1.

[77]) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 85, p. 1; Bd. 105, p. 145; ibid. 106, p. 203.

de la Rive in seinem Lehrbuch und E. Becquerel[78]). Die Zusammenfassung der Ergebnisse der zahlreichen Versuche des Letzteren in dem Hauptsatz seiner Theorie haben wir schon in § 22 angegeben. So wenig diese Theorie die Erklärung der Stromerzeugung befriedigend giebt, ebenso wenig erklärt sie die hier besprochenen Anomalien.

35. Wesentlich gegen die Anschauung Daniell's wendet sich Magnus[79]), dessen Theorie freilich durchaus nicht den Thatsachen entspricht; wir geben daher nur seine Resultate. Aus seinen Experimenten mit Lösungen, welche mehrere Metallsalze enthielten, folgert er: Sind mehrere Salze in derselben Flüssigkeit enthalten, so zersetzt der Strom bei einer gewissen Intensität nur eines derselben. Ebenso wird, wenn ein Salz, in Wasser gelöst, zur Elektrolyse angewandt wird, bei einer gewissen Stromstärke nur das Salz, aber nicht das Wasser zersetzt. Es giebt daher für jeden zusammengesetzten Elektrolyten eine Intensitätsgrenze, bei welcher nur der eine seiner Bestandtheile zersetzt wird. Die Grenze selbst entspricht daher dem Maximum von Elektricität, welches an diese Substanz übergehen kann, oder dem Maximum dieser Substanz, das bei unverändertem Elektrolyten und unveränderten Elektroden in einer gegebenen Zeit zersetzt werden kann. Die Grenze ist abhängig von der Grösse der Elektroden, von der Zersetzbarkeit der verschiedenen Bestandtheile des Elektrolyten und von dem Verhältniss, in welchem sich diese finden. Die Entfernung der Elektroden ist bei gleicher Intensität gleichgültig. Die Leitung der Elektricität durch den Elektrolyten und die dabei stattfindende Zersetzung lässt sich auf die Vertheilung der Elektricität auf isolirten Leitern zurückführen. (Annäherung an Faraday's dielektrische Ladung.) Es bedarf stets derselben Kraft, um eine einfache Substanz aus einer Verbindung, sei sie binär oder mehrfach zusammengesetzt, zu lösen. — Um das Faraday'sche Gesetz auch mit den Erscheinungen an Chlorüren und Chloriden von Zinn und Kupfer etc., wo nämlich aus den Chlorüren doppelt so viel Metall als aus den Chloriden ausgeschieden wird, und mit der Zersetzung der Jodsäure in Einklang zu bringen, nimmt Magnus an, dass die chemischen Aequivalente andere seien wie die galvanischen, — praktisch bezieht sich dieser Unterschied

[78]) Annal. de Chim. et de Phys. S. III, t. 11, p. 162 und 257.
[79]) Pogg. Annal. Bd. 102, p. 1. 1857.

dann freilich nur auf die angegebenen Verbindungen, — so soll Jodsäure chemisch $J + 5\,O$, die galvanischen Aequivalente aber $\frac{1}{5}J + O$ sein etc.

Dass Magnus hiermit die Vermeidung der doppelten Zersetzung erreicht habe, wird sich nicht behaupten lassen. Da er die direkte Zersetzbarkeit des Salzes experimentell bestätigt, aber doch die sekundäre Zersetzung des Wassers nicht zugeben will, bleibt ihm für die Erklärung der Zersetzung der Lösungen nur die auswählende Zersetzung übrig[80]).

36. Diese „auswählende Zersetzung" des Stromes ist an sich etwas sehr Fragwürdiges. Es zeigt sich die Verschiedenheit der Zersetzungen freilich nach Magnus an den Elektroden; aber nach allen, auch von Magnus anerkannten, Thatsachen lässt sich nicht wohl annehmen, dass die Zersetzung der Theilchen innerhalb des Elektrolyten eine andere sei als an der Grenze. Für die Lösung selbst hat aber Quincke[81]) nachgewiesen, dass eine durch diese Theorie nothwendige Koncentrationsänderung nicht stattfinde. Ausserdem wird das, was Magnus leisten wollte: die Beseitigung des Oxysulphion, nicht geleistet, denn in obigem Schema geht $(O + SO_3)$ d. h. doch SO_4 zum H_2, und daran wird nichts geändert durch die (l. c. p. 575) von Magnus beliebte Schreibweise $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_2$ statt $CuSO_4$ für schwefelsaures Kupferoxyd.

37. Die Ursache, dass immer wieder neue Theorien gesucht werden mussten, lag wesentlich in den Komplikationen, die nicht allein durch sekundäre Zersetzungen entstanden, sondern auch durch das geringe Verständniss, welches man der Erscheinung, die heut zu Tage als Wanderung der Ionen bezeichnet wird, die aber schon von Erman und Simon (l. c.), besonders aber von Davy[82]) beobachtet war, entgegenbrachte. Später haben L. Gmelin und Daniell diese Erscheinung weiter verfolgt[83]). Giesst man in eine U-förmige Röhre eine Chlorgold-Lösung und steckt in die weiten, graden Schenkel die Elektroden, während die Krümmung der Röhre etwas verengt ist, so zeigt sich nach

---

[80]) ibid. Bd. 104, p. 553. 1858.
[81]) Pogg. Annal. Bd. 144, p. 169. 1871.
[82]) Gilb. Annal. 28, p. 26. 1808.
[83]) Gmelin, Pogg. Annal. Bd. 44, p. 30. Daniell, ibid. Bd. 64, p. 39.

kurzem Durchgang des Stromes die Lösung im negativen Schenkel fast ihres Goldgehaltes beraubt, während die positive Seite kaum eine Verminderung des Metallgehaltes erfährt. Pouillet[84]) gründete auf diese Beobachtung seine ganz unhaltbare Theorie, dass nur der negative Pol eine zersetzende Kraft ausübe, während der positive nur die Zersetzungsprodukte aufnehme. Bei verdünnter Schwefelsäure fand Daniell an den Elektroden abgeschieden 1 Aequivalent H und 1 Aequivalent O, aber an der + Elektrode war nur $^1/_4$ Aequivalent SO_3 mehr als vor der Elektrolyse. Das Verdienst, die ausführlichsten Versuche in dieser Richtung, die sich gleichzeitig durch die Genauigkeit der quantitativen Messung auszeichnen, gemacht zu haben, gebührt Hittorf[85]). Die Resultate der Beobachtung der Koncentrations-Unterschiede an den Elektroden gaben Hittorf das Mittel, die überschüssig auftretenden Aequivalente der Ionen zu berechnen. Folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über diese Ergebnisse. Es bezeichnet S die Anzahl Wassertheile (resp. Alkoholtheile), welche auf einen Theil des Salzes in der Lösung kommen, und n die Anzahl Aequivalenttheile des + oder — Ions an der entsprechenden Elektrode, welche überschüssig dort auftreten.

Bezeichnung des Salzes	S	n
Schwefelsaures Silberoxyd . . .	123	0,4457 Ag
Essigsaures „ . . .	126,7	0,6266 „
Chlorkalium (3 Versuche) . . .	4,845—6,610	0,516 Cl
„ (6 „) . . .	18,41—449,1	0,515 „
Bromkalium (4 „) . . .	2,359—116,5	0,493—0,546 Br
Jodkalium (4 „) . . .	2,7227—170,3	0,492—0,512 J
Schwefels. Kali (3 Versuche) . .	11,873—12,032	0,5 (SO_3 + O)
„ „ (2 „) . .	412,8	0,498 (SO_3 + O)
Salpetersaures Kali	4,6216	0,479 (NO_5 + O)
„ „	9,6255	0,487 („)
„ „	31,523	0,494 („)
„ „	94,09	0,497 („)
Essigsaures Kali (3 Versuche) .	1,3406—93,577	0,324—0,343 ($C_4H_3O_3$ + O)
Chlorammonium	5,275—175,28	0,513 Cl
Cyankalium	7,657	0,457 Cy
„	104,75	0,47 „
Neutrales oxalsaures Kali . . .	4,1816	0,441 (C_2O_3 + O)
„ chromsaures „ . . .	9,535	0,512 (CrO_3 + O)
Saures „ „ . . .	14,65	0,502 (2 CrO_3 + O)

[84]) Compt. rend. Bd. 26. 1835, 20. Mai. p. 1544.
[85]) Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 21 u. 23.

Bezeichnung des Salzes	S	n
Ueberchlorsaures Kali	118,66	0,463 ($ClO_7 + O$)
Chlorsaures Kali	26,605	0,445 ($ClO_5 + O$)
„ „	114,967	0,462 („)
Chlornatrium (3 Versuche)	3,472—5,542	0,648 Cl
„	20,706	0,634 „
„	104,76	0,628 „
„ (2 Versuche)	308,78	0,622 „
„ (2 Versuche)	320,33	0,617 „
Jodnatrium	22,053	0,626 J
Schwefelsaures Natron	11,769	0,641 ($SO_3 + O$)
„ „	50,65	0,643 („)
Salpetersaures „	2,0664	0,588 ($NO_5 + O$)
„ „	2,994	0,600 („)
„ „ (4 Versuche)	34,756—128,71	0,614 („)
Essigsaures Natron	2,8077	0,415 ($C_4H_3O_3 + O$)
„ „	7,1777	0,421 („)
„ „	41,333	0,424 („)
„ „	84,606	0,443 („)
Chlorbarium (4 Versuche)	3,238—3,777	0,662 Cl
„	8,388	0,642 „
„ (3 Versuche)	79,6—126,7	0,614 „
Salpetersaurer Baryt	16,231	0,641 ($NO_5 + O$)
„ „	56,48	0,620 („)
„ „	133,62	0,602 („)
Clorcalcium	1,6974	0,780 Cl
„	2,0683	0,771 „
„	2,3608	0,765 „
„	2,739	0,749 „
„	3,9494	0,727 „
„	20,918	0,683 „
„	138,26	0,673 „
„	229,2	0,683 „
Jodcalcium	1,3185	0,732 J
Salpetersaurer Kalk	1,4194	0,718 ($NO_5 + O$)
„ „	3,9621	0,652 („)
„ „	111,613	0,613 („)
Chlormagnesium	2,4826	0,806 Cl
„ (2 Versuche)	3,6442—3,8764	0,778 „
„	22,1899	0,706 „
„	128,3	0,677 „
„	241,314	0,678 „
Jodmagnesium	0,7959	0,777 J
Schwefelsaure Magnesia	5,2796	0,762 ($SO_3 + O$)
„ „	209,58	0,656 („)
Manganchlorür	3,3061	0,758 Cl
„	190,41	0,682 „
Schwefelsaures Zinkoxyd	2,5244	0,778 ($SO_3 + O$)
„ „	4,0518	0,760 („)
„ „	267,16	0,636 („)
Eisenchlorid	2,076	0,746 Cl
„	25,25	0,600 „

Bezeichnung des Salzes	S	n
Aluminiumchlorid	22,7	0,714 Cl
Chlorüranyl	10,43	0,868 „
Chlorwasserstoffsaures Morphin	54,9	0,815 „
„ Strychnin	55,7	0,861 „
Chlorwasserstoff	2,9083	0,319 „
„	9,863	0,193 „
„	36,222	0,168 „
„	82,261	0,161 „
„	140,99	0,171 „
„	321,343	0,216 „
„	2125,91	0,210 „
Bromwasserstoff	8,6519	0,178 Br
Jodwasserstoff	4,824	0,201 J
„	117,51	0,258 „
Schwefelsäurehydrat	0,5574	0,400 ($SO_3 + O$)
„	1,4383	0,288 („)
„	5,415	0,174 („)
„	23,358	0,177 („)
„	97,96	0,212 („)
„	161,4	0,206 („)
Jodsäurehydrat	13,32	0,102 ($JO_5 + O$)
Phosphorsaures Natron	35,64	0,645 ($^1/_2 PO_5 + O$)
Metaphosphorsaures Natron . .	10,58	0,573 ($PO_5 + O$)
Kaliumeisencyanür	5,30	0,482 ($^1/_2 Fe\,Cy + Cy$)
Cyansilberkalium	7,706	0,406 ($Ag\,Cy + Cy$)
Natriumplatinchlorid	1,8753	0,562 ($Pt\,Cl_2 + Cl$)
„	13,106	0,519 („)
Jodcadmium-Jodkalium	0,3266	0,43 ($Cd\,J + J$)
„	2,297	0,79 $J + 0{,}376\ Cd$
„	58,72	0,56 $J + 0\ Cd$
Aetherschwefelsaures Kali . . .	6,554	0,302 ($SO_3 C_4 H_5 O + SO_3 + O$)
Neutrales phosphorsaures Natron	30,98	0,525 ($^1/_2 PO_5 + HO + O$)
„ „ „	19,8	0,517 („)
Saures phosphorsaures Kali . .	7,59	0,277 ($PO_5 + 2HO + O$)
„ „ „ . .	10,306	0,266 („)
„ „ Natron.	5,707	0,383 („)
Jodcadmium	1,8313	1,258 J
„	3,04	1,192 „
„	4,277	1,14 „
„	18,12	0,931 „
„	69,60	0,642 „
„	166,74	0,613 „
Chlorcadmium (3 Versuche) . .	1,2724—1,2848	1,015 Cl
„	1,9832	0,873 „
„	2,7588	0,779 „
„	3,3553	0,772 „
„	5,7611	0,744 „
„	98,708	0,725 „
„	191,82	0,708 „
Jodzink	0,6643	1,157 J

Bezeichnung des Salzes	S	n
Jodzink	2,457	0,727 J
„	112,868	0,675 „
Chlorzink	2,7736	1,08 Cl
„	332,87	0,70 „
Jodcadmium in Alkohol abs. .	1,107	2,102 J
„ „ „ . .	1,394	2,001 „
„ „ „ . .	1,695	1,909 „
„ „ „ . .	2,190	1,848 „
„ „ „ (2 Vers.)	2,466	1,823 „
„ „ „ . .	8 375	1,552 „
„ „ „ . .	37,299	1,318 „
Jodzink „ „ . .	0,5197	2,161 „
„ „ „ . .	0,7072	2,008 „
„ „ „ . .	1,5335	1,711 „
„ „ „ . .	1,5341	1,705 „
„ „ „ . .	4,9334	1,254 „
„ „ „ . .	16,144	0,747 „
Chlorzink „ „ . .	1,7355	1,998 Cl
„ „ „ . .	6,788	1,538 „
Jodcadmium in Amylalkohol. .	3,179	2,3 J
Salpeters. Silberoxyd i. Alk. abs.	30,86	0,573 ($NO_5 + O$)
Schwefelsaur. Kupferoxyd in H_2O	6,35	0,276 Cu
„ „ „ „	9,56	0,288 „
„ „ „ „	18,08	0,325 „
„ „ „ „	39,67—148,3	0,356 „
Salpetersaur. Silberoxyd in H_2O	3,48	0,532 Ag
„ „ „ „	2,73	0,522 „
„ „ „ „	5,18	0,505 „
„ „ „ „	10,38	0,490 „
„ „ „ „	14,5—247,3	0,4744 „

Die Resultate Wiedemann's[86]) und der späteren Beobachter stimmen mit diesen einigermassen überein; sie zeigen, welche scheinbaren Abweichungen von dem Faraday'schen Gesetz man erhält. Bei einigen Salzen zeigen sich Unterschiede je nach der Koncentration, bei andern nur in geringem Grade, ohne aber eine Gesetzmässigkeit zu liefern. Dass diese Wanderung der Ionen von der sogenannten elektrischen Endosmose durchaus verschieden ist und die eine Erscheinung von der anderen ganz unabhängig auftritt, haben Wiedemann und auch Hittorf selbst nachgewiesen.

Zunächst ist zu beachten, dass die Theorie der Elektrolyse hiermit zu rechnen hat; das thaten die bisherigen nicht, ja Hittorf fand bei seinen Zeitgenossen für seine Anschauungen

[86]) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 177. 1856.

kaum Verständniss. Erst durch F. Kohlrausch ist der Werth der Hittorf'schen Untersuchungen gewürdigt worden.

38. Hittorf hat, um die Wanderung der Ionen zu erklären, angenommen, dass die Ionen sich mit ungleichen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen und bei jedem einzelnen Austausch um respektive $\frac{1}{m}$ oder $\frac{m-1}{m}$ ihres Molekularabstandes fortschreiten. Für alle Zersetzungen, wo $m > 1$ ist, reicht diese Annahme in der That aus, aber nicht für solche, wo $m < 1$ ist, da sich die Ionen doch nur zwischen zwei benachbarten Molekülen treffen können. Die in obiger Tabelle gegebenen Werthe von n entsprechen $\frac{1}{m}$. Da zeigt nun Jodcadmium, Chlorcadmium, Jodzink und Chlorzink, in Wasser und Alkohol gelöst, Werthe von n, die grösser als 1 sind. Um diese Fälle zu erklären, nimmt Hittorf an, dass in diesen Lösungen die Salze als Doppelsalze auftreten. Wenn aber die Lösungen wenig koncentrirt sind, so treten die Salze wieder einfach auf. Es lässt sich demnach das Ergebniss wesentlich in folgende Sätze zusammenfassen: „die veränderte Koncentration an den Elektroden ist bedingt durch die Bewegungen, welche die Ionen in den unveränderten Schichten vollbringen. — Die Zahlen für die Ueberführungen drücken die relativen Wege aus, welche an der Trennungsstelle die Ionen in dem die Salzmoleküle trennenden Abstande zurücklegen, oder die relativen mittleren Geschwindigkeiten, welche sie daselbst besitzen. — Das Loos, welches die Ionen an den Polen erfahren, braucht bei der Bestimmung der Ueberführung nicht beachtet zu werden und hat keinen Einfluss auf die Zahlen, vorausgesetzt, dass dadurch keine Unterbrechung des Stromes herbeigeführt und die Lösung an der Trennungsstelle nicht geändert wird." Hittorf's Ergebnisse und seine Auffassung traten in schroffem Gegensatz zu der damals noch allmächtig herrschenden Verwandtschaftslehre in der Chemie. Die Unterscheidung der Doppelsalze, die Inkonstanz der Zersetzung je nach der Lösung, die Auffassung der Zersetzung der gelösten Säuren als gleichwerthig mit der Zersetzung der Salze, und vieles mehr sind für die damalige Zeit ganz unfassbare Dinge gewesen und erst heute zur Geltung gekommen. Daraus erklärt sich, dass Hittorf so überaus wenig Anklang fand.

Noch eine andere Schwierigkeit haben die Theorien der Gegner Hittorf's; sie erfordern nämlich alle eine bestimmte

Arbeitsleistung der Elektricität zur Trennung der Atome im Voraus, ehe diese erfolgen kann. Denn wenn ($\pm$ q) die Elektricitätsmenge ist, welche die Atome zusammenhielt bei der Bildung des Moleküls, so muss die gleiche Kraft vorhanden sein, um die Atome wieder zu trennen. Daraus würde aber folgen, wie Magnus es auch ausspricht, dass die Stromstärke erst eine gewisse Grösse erreicht haben müsste, ehe überhaupt Zersetzung eintreten kann. Nun ist aber thatsächlich die Zersetzung auch für die schwächsten Ströme durchaus der Stromstärke proportional, es findet also nicht erst bei einer bestimmt grossen Stromstärke Zersetzung, also auch Stromschluss, statt.

39. Diesem Widerspruch mit der Erfahrung entgeht Clausius[87]). Im Anschluss an seine in der ersten Abhandlung zur mechanischen Wärmetheorie gegebene Auffassung stellt Clausius sich vor, dass in Flüssigkeiten die Moleküle nicht bestimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie oscilliren, sondern dass ihre Bewegungen so lebhaft sind, dass sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen kommen und sich unregelmässig durcheinander bewegen. Denkt man sich nun in dem Elektrolyt einmal ein elektropositives Jon frei beweglich in der elektrolytischen Flüssigkeit zwischen den Molekülen, so werden unter den vielen Lagen, die dasselbe annehmen kann, auch solche vorkommen, in welchen es das negative Ion eines Gesammtmoleküls mit stärkerer Kraft anzieht, als die ist, mit welcher die beiden das Gesammtmolekül bildenden Ionen sich gerade untereinander festhalten, da deren Lage zu einander ja eben nicht ganz unveränderlich ist. Tritt dieser Fall ein, so muss eine Zersetzung des Moleküls erfolgen, und das dadurch frei werdende positive Ion fängt seinerseits nun eine derartige Thätigkeit an, wie eben beschrieben. Alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen ebenso unregelmässig wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlasst sind. — Der gleiche Vorgang kann aber auch bei 2 Molekülen in ihrer Bewegung eintreten, indem das negative Ion des einen das positive des anderen Moleküls stärker anzieht als das des eigenen, und so dieselben sich gegenseitig zersetzen, wodurch entweder ein positives oder ein negatives Ion frei wird, deren jedes sich nun in der Flüssigkeit weiter bewegt; oder es

---

[87]) Pogg. Annal. Bd. 101, p. 338. 1857; vergleiche auch: Pogg. Annal. Bd. 100, p. 353. 1857.

bilden diese beiden Ionen ein neues Molekül. Wie häufig in einer Flüssigkeit derartige Zersetzungen vorkommen, wird von der Natur der Flüssigkeit, d. h. von der Innigkeit des Zusammenhangs der das Molekül bildenden Atome, und von der Lebhaftigkeit der Molekularbewegung, d. h. von der Temperatur abhängen [88]).

Wenn nun in solcher Flüssigkeit eine elektrische Kraft wirkt, welche die positiven Ionen nach einer, die negativen nach entgegengesetzter Richtung treibt, so wird ein Ion nicht die unregelmässigen Bewegungen, welche es durch die Wärme ausführen würde, ungehindert machen, sondern dieselben im Sinne der elektrischen Kraft, und zwar dieser proportional, ändern. Es wird also statt der früheren Unregelmässigkeit der Bewegungsrichtungen jetzt eine bestimmte Richtung vorherrschen, und wenn wir ein kleines, zur Kraftrichtung senkrechtes Flächenstück betrachten, so gehen durch dasselbe nach positiver Richtung eine Anzahl positiver Ionen, nach negativer eine Anzahl negativer Ionen; doch brauchen diese Anzahlen durchaus nicht gleich zu sein, da dieselben ausser von der treibenden Kraft, die für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit der Ionen, die aus mehreren Gründen verschieden sein kann, abhängen. Die Summe beider Anzahlen würde dann die Intensität des Stromes geben, denn es ist für die Stärke des Stromes dasselbe, ob ein positives Ion nach der positiven oder ein negatives nach entgegengesetzter Seite bewegt wird.

Diese Ansicht erklärt mehrere bisherige Schwierigkeiten sehr gut, namentlich, dass der Einfluss der elektrischen Kraft nicht erst bei einer bestimmten Stärke sich geltend macht, sondern schon von den kleinsten anfangend; ferner, dass die Zersetzung durch den Strom mit steigender Temperatur des Elektrolyts zunimmt; endlich steht ihr die oben beschriebene Wanderung der Ionen nicht hindernd im Wege, wie den früheren, sondern im Gegentheil, die verschieden grosse Beweglichkeit findet hierin vollständige Beachtung.

Ein weiterer Vorzug ist der, dass dem Gesetz der Erhaltung der Energie vollständig entsprochen wird. Es repräsentirt zwar

[88]) Eine ähnliche Anschauung von der fortgesetzten Veränderung der Gruppirung der Ionen in den Molekülen einer Flüssigkeit hatte schon vorher Williamson zur Erklärung der Aetherbildung aufgestellt. Annal. d. Chem. u. Pharm. 77, p. 37.

die Trennung der positiven Ionen von den negativen in einem Molekül eine gewisse Arbeitsleistung; doch ohne die Grösse zu kennen, ist von selbst klar, dass die Arbeit, welche dieselben Ionen bei der Verbindung zu neuen Molekülen leisten, gerade ebenso gross ist. Es ist die Summe der Arbeitsleistungen also Null! Es bleibt für die Stromarbeit daher lediglich übrig die Arbeit, welche zum Transport der Ionen und zur Mitführung des Elektrolyts in der Richtung des positiven Stromes nothwendig ist. Auf diesem Transport haben die Ionen grössere oder geringere Bewegungshindernisse zu überwinden, die sich als innere Reibung darstellen. Die hierdurch verbrauchte Arbeit muss sich in Wärme umsetzen. Die Wärmemenge aber ist proportional dem Leitungswiderstande. Man kann demnach mit Wiedemann sagen: der Leitungswiderstand ist ein Maass für die Bewegungshindernisse, welche die Ionen bei ihrer Verschiebung erfahren. Dies ist ein glückliches Resultat dieser Vorstellungsweise, insofern es uns gestattet, die Bewegungshindernisse der Ionen zu bestimmen. Versuche, welche zur unabhängigen Bestimmung der Bewegungshindernisse von Wiedemann[89]), Grotrian[90]), Lenz[91]), Stephan[92]), F. Kohlrausch[93]) und Anderen unternommen sind, werden später Berücksichtigung finden, wo die moderne Theorie der Elektrolyse besprochen werden soll.

40. Während diese Clausius'sche Theorie wesentlich auf physikalischer Grundlage ruhte und daher auch physikalische Anschauungen in erster Linie anwendete, kommt die Theorie Schönbein's, wesentlich von chemischen Erfahrungen ausgehend, zu einer andern Erklärung der Elektrolyse, auf welche wir einen Blick werfen müssen, wegen der dabei gefundenen Thatsachen. Bei der Elektrolyse des Wassers beobachtete Schönbein[94]) einen beissenden Geruch: Er schrieb diesen anfänglich einer höheren

---

[89]) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 228. 1856; Bd. 104, p. 170. 1858.

[90]) Pogg. Annal. Bd. 157, p. 130 u. 237. 1876; Bd. 160, p. 238. 1877; Wiedem. Annal. 8, p. 529. 1879.

[91]) Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. 1878. Bd. 26, Nr. 3, p. 1. Pogg. Annal. 160, p. 427. 1877.

[92]) Wiedem. Annal. 17, p. 673. 1882.

[93]) Wiedem. Annal. 6, p. 160. 1879. Pogg. Annal. 159, p. 272. 1876.

[94]) Pogg. Annal. Bd. 50, p. 616. 1840; Bd. 65, p. 69, p, 161, p. 173, p. 190, p. 196. 1845. Verhandlungen der naturforsch. Gesellsch. in Basel, I, 1857. p. 18, p. 246, p. 252.

Oxydationsstufe des Wasserstoffs zu; dann glaubte er an die Existenz eines dem Chlor nahe verwandten Körpers; schliesslich bemerkte er aber, dass dieser Geruch, um dessen willen er den Körper Ozon genannt hatte, von einer Allotropie des Sauerstoffs herrühre. Nachdem Schönbein gezeigt, dass diese Bildung von Ozon nicht nur bei der Zersetzung durch den Strom, sondern auch bei dem Ausströmen der Reibungselektricität aus Spitzen entstehe, war es ihm gelungen, dasselbe auf rein chemischem Wege, z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, herzustellen und die Anwesenheit desselben bei vielen chemischen Processen nachzuweisen, so dass fast stets bei Anwesenheit von Sauerstoff auch Ozon oder ozonisirter Sauerstoff vorhanden ist.

Seit Andrews und Tait[95]) nachgewiesen haben, dass bei Ozonisirung des Sauerstoffs eine Volumenreduktion eintritt, gerade so gross, wie die Menge des Ozons beträgt, so dass sie sagen, das Ozon besitze eine unendliche Dichtigkeit, nimmt man an, dass das Ozonmolekül aus 3 Atomen Sauerstoff besteht. Die Gegenwart des Ozons lässt sich am besten durch die Reaktion auf Jodkaliumkleister nachweisen. Schönbein hat nämlich gezeigt, dass gewöhnlicher Sauerstoff nicht im Stande ist, das Jod aus dieser Verbindung zu vertreiben, dagegen dass Ozon das Jod freimacht und das Kalium oxydirt. Es würde sich also dieser Process so darstellen:

$$2\,K\,.\,J + O_3 = K_2\,O + O_2 + J_2,$$

d. h. das Ozon giebt ein Atom ab und verwandelt sich in gewöhnlichen Sauerstoff $= O_2$. Schönbein nennt deshalb auch den gewöhnlichen Sauerstoff den inaktiven und das Ozon den aktiven.

Da das Ozon sich an der positiven Elektrode bildet, und wegen seiner Verwandtschaft zu elektropositiven Radikalen bezeichnet man es auch als den negativen Sauerstoff und denkt sich die Moleküle nach folgendem Schema gebildet:

$$\underbrace{\oplus\ominus} + \underbrace{\oplus\ominus} + \underbrace{\oplus\ominus} = \begin{matrix}\ominus\\\ominus\end{matrix}\oplus + \begin{matrix}\oplus\\\oplus\end{matrix}\ominus.$$

Nach diesem Schema hat man dann das Molekül $\begin{matrix}\ominus\\\ominus\end{matrix}\oplus$ als

---

[95]) Phil. Transact. 1856, I u. 1860. cf. Pogg. Annal. Bd. 112, p. 249.

Ozon, das Molekül $\overset{\oplus}{\underset{\oplus}{\ominus}}\ominus$ als Antozon bezeichnet und letzteres als elektropositiven, aktiven Sauerstoff aufgefasst[96]).

41. Nach Andrews, Nasse und Engler ist das Antozon aber nichts Anderes als Wasserstoffsuperoxyd (= H_2O_2); denn aus Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entsteht Wasser und gewöhnlicher Sauersoff nach der Formel $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2$, während die Wirkung des Antozon nirgend nachgewiesen ist. Auch nach Schönbein soll dieses Antozon lediglich zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden[97]).

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd ist zuerst von Meidinger[98]) nachgewiesen, während Berthelot zeigte, dass sich eine grössere Menge Ueberschwefelsäure bildete. Diese Bildung ist es vor Allem, die den Verlust des berechneten Volumens Sauertoff bewirkt. Da bei Erhitzung die Bildung von Ozon und von Superoxyden vermindert wird, hat man ein bequemes Mittel, aus derselben Flüssigkeit das eine Mal möglichst reinen Sauerstoff, das andere Mal möglichst viel Ozon und Superoxyde zu erhalten. Auch die Koncentration des angesäuerten Wassers ist von Einfluss, wie folgende Tabelle Hoffmann's lehrt:

Koncentration:	Ozon:	gewöhnl. Sauerstoff:
Destillirtes Wasser	nicht zu messen	0
40 Vol. H_2O + 1 Vol. H_2SO_4	0,00004	0,00012
20 „ „ + „ „	0,00028	0,00024
10 „ „ + „ „	0,00036	0,00128
6 „ „ + „ „	0,00040	0,00252
5 „ „ + „ „	0,00044	0,00268
4 „ „ + „ „	0,00040	0,00428

Danach wäre eine 5 %-Lösung am geeignetsten, Ozon und Sauerstoff neben einander herzustellen; Meidinger gibt für die Herstellung von Ozon als günstigste Lösung die vom specifischen Gewicht 1,4 an.

---

[96]) Nach Schönbein, Baudrimont, Brodie und Meissner. cf. Abhandl. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 16, p. 1. 1861. Phil. Trans. 162, p. 435. 1873. Annal. der Chem. u. Pharm. 163, p. 376.

[97]) An Literatur über das Ozon möchte ich noch folgende Arbeiten nennen: Baumert: Pogg. Ann. 89, p. 43. 1853; Soret: Pogg. Ann. 92, p. 304. 1854; ib. 118, p. 623. 1863; Brodie: Journ. of the Chem. Soc. 2, p. 293. 1869; Hoffmann: Pogg. Annal. 132, p. 607. 1867; Berthelot: Compt. rend. Bd. 86, p. 74. 1878; Bd. 90, p. 269; Rundspaden: Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. 157, p. 306, und Schöne: ib. 197, p. 167. 1879.

[98]) Liebig's Annal. der Chem. 88, p. 64. 1853.

42. Es ist dasselbe Verhalten dann auch für den Wasserstoff in Anspruch genommen[99]); hier sollte es auch aktiven und inaktiven geben. Doch sind trotz der Bemühungen Osann's, Jamin's, Becketoff's diese Unterschiede für Wasserstoff nicht sicher nachgewiesen. Wiedemann macht darauf aufmerksam, dass die Beobachtungen dieser Forscher sich auch ebensogut ohne Zuhülfenahme des aktiven Wasserstoffs erklären lassen.

43. Gestützt auf die Experimente mit dem Ozon, hat Schönbein[100]) versucht, eine Theorie der Elektrolyse aufzustellen, zunächst in Bezug auf Wasser. Zuerst äussert sich der Einfluss der Elektricität in einer Ozonisirung des in den Wassermolekülen befindlichen Sauerstoffs. Nun ist aber der ozonisirte Sauerstoff ebenso geschickt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, wie sich von ihm zu trennen, d. h. er befindet sich im labilen Gleichgewicht. Nun erhält der an der positiven Elektrode liegende Wasserstoff durch den elektrischen Strom selbst einen mechanischen Impuls nach der negativen Elektrode hin, so wird das labile Gleichgewicht gestört, und die Wasserstofftheilchen sämmtlicher Molekülе begeben sich zum nächsten Sauerstofftheilchen; es findet also eine allgemeine Zersetzung und Wiedervereinigung statt. Gleichzeitig dürfte mit dieser Wanderung der Wasserstofftheilchen auch ein Weiterrücken der Wassermolekülе selbst stattfinden. Auf diese Weise würde sich auch die Mitführung des Elektrolyten erklären. Der Sauerstoff aber würde nicht eigentlich wandern, seine Bewegung wäre nur eine relative in Bezug auf die Wassermolekülе, woraus er abgeschieden ist. Es setzt sich demnach die Elektrolyse aus zwei Theilen zusammen: 1) die Ozonisirung des Sauerstoffs, 2) die mechanische Fortschiebung des Wasserstoffs.

Ganz analog verfährt Schönbein bei der Erklärung der Elektrolyse von Sauerstoffsalzen. Er nimmt an, das in allen Sauerstoffsalzen der Strom nur auf den Sauerstoff der Basis wirke und mit der Säure nichts zu thun habe, oder dass der elektrolysirende Einfluss des Stromes nur auf die Basis des Salzes sich beschränke. Nimmt man z. B. eine Lösung schwefelsauren Natrons, so wird nur das Natriumoxyd zersetzt nach derselben Methode wie oben das Wasser, und es wird allein das Natrium von der

---

[99]) Osann: Pogg. Annal. 95, p. 311; 96, p. 510; 97, p. 327; Jamin: Compt. rend. 38, p. 443; Becketoff: Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. 110, p. 312.

[100]) Verhandl. der Naturforsch. Gesellschaft in Basel I, p. 18. 1857.

positiven gegen die negative Elektrode wandern. Es würde sich die Zersetzung beim schwefelsauren Natron dann so gestalten, dass in folgendem Schema:

E	A	B	C	E
+	ONa	ONa	ONa	—
	SO_3	SO_3	SO_3	

wo A, B, C drei Moleküle des Salzes sind, das Na des A nach B, das Na des B nach C, das Na des C nach — E, durch den mechanischen Impuls des Stromes geführt wird. Dadurch wird von selbst das O des A an + E ausgeschieden; ebenso aber wird das SO_3 des A an + E frei, ohne dass der Strom selbst auf das SO_3 gewirkt hätte. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Na wird hier das Wasser auf rein chemischem Wege (als sekundärer Process) zersetzen, den Wasserstoff ausscheiden und zu Natron oxydirt werden. Es ist also hier die doppelte Zersetzung durch den Strom vermieden, wie sie bei den früheren Theorien auftrat, wo derselbe Strom sowohl ein Aequivalent Natronsulfat, als auch ein Aequivalent Wasser elektrolysiren musste, während er vorher im Wasser nur ein Aequivalent Wasser zersetzte. Dass bei Kupfer-, Bleisalzen etc. auch nach dieser Theorie kein Wasserstoff, sondern nur metallisches Kupfer, Blei etc. an der negativen Elektrode auftritt, ist selbstverständlich. Es ist aber zu beachten, dass nach Schönbein an der + Elektrode auch SO_3 frei wird, also der Gehalt an Schwefelsäure vermehrt wird.

Da Schönbein die Haloidverbindungen als sauerstoffhaltige Materien ansieht, z. B. die trockene Chlorwasserstoffsäure als Muriumsäurehydrat, das Chlorkalium als muriumsaures Kali etc., macht ihm die Zersetzung dieser Elektrolyte keine Schwierigkeit. Bei der Elektrolyse des ersten Körpers wird das Wasser, bei der des zweiten das Kali zersetzt, und in beiden Fällen ist das an der + Elektrode auftretende Chlor oder Muriumsuperoxyd als sekundäres Erzeugniss zu betrachten, hervorgegangen aus der Vereinigung des dort ausgeschiedenen, ozonisirten Sauerstoffs mit der daselbst ebenfalls frei gewordenen Muriumsäure.

Erstens spricht diese Auffassung der Haloidsalze gegen die Schönbein'sche Theorie; dann aber gibt es eine ganze Reihe von Elektrolyten, welche thatsächlich keinen Sauerstoff enthalten. Bei diesen ist nicht abzusehen, wie eine Zersetzung durch den

Strom zu Stande kommt, da der erste Akt, die Ozonisirung, hier natürlich fehlt.

44. Wegen dieser Mängel hat Wiedemann[101]) eine andere Theorie der Elektrolyse aufgestellt. Nach ihm sind drei Wirkungen des Stromes im Elektrolyten zu unterscheiden:

1) Vertheilen sich die freien Spannungen der Elektricität auf der Oberfläche der elektrolytischen Leiter, wie auf der der metallischen Leiter, so werden, wenn die beiden Ionen des Elektrolyts gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen enthalten, durch die auf beiden Seiten jedes Moleküls wirkenden Spannungsdifferenzen den Ionen Geschwindigkeiten ertheilt, welche ihren Massen umgekehrt proportional sind und ausserdem von den Reibungswiderständen, welche sie auf ihren Wegen finden, abhängen. · Hierdurch erhalten die Ionen die verschiedenen Geschwindigkeiten, vermöge deren sie 1/n oder (n—1)/n des Molekularabstandes zurücklegen, ehe sie sich wieder zu einem Molekül vereinen, und vermöge deren, bei gleichzeitiger Abscheidung von je einem Aequivalent der freien Ionen an den Elektroden, der Gesammtgehalt an freien und gebundenen Ionen zu beiden Seiten eines zwischen den Elektroden liegenden Querschnittes 1/n und (n—1)/n eines Aequivalents mehr als vor der Elektrolyse beträgt.

2) Laden sich die gelösten Salztheilchen und das Lösungsmittel selbst bei ihrem Kontakt mit entgegengesetzten Elektricitäten, so bewegen sich in Folge der Wirkung der freien Elektricitäten auch die unzersetzten Moleküle des Salzes und Lösungsmittels nach entgegengesetzten Richtungen, welche Bewegung wieder von den Reibungshindernissen abhängt. Dadurch ist ebenfalls die Vermehrung, resp. Verminderung der Koncentration an den Elektroden erklärt.

3) Es ladet sich die ganze Lösung bei ihrem Kontakt mit der Wand des den Elektrolyten enthaltenden Gefässes (in engen Röhren) entgegengesetzt wie jene Wand und wird somit ebenfalls durch die Wirkung der auf der Oberfläche vertheilten Elektricitäten in einer Richtung fortgeführt. Dies erklärt die elektrische Endosmose.

---

[101]) G. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl. II, p. 432. 1870. cf. Lehre von der Elektricität, Bd. II, p. 943. 1883.

Es bleibt noch der Einfluss der Koncentration zu untersuchen. Nimmt man an, dass die gut leitenden Salztheile sich in den nicht oder schlecht leitenden Theilen der Lösungsflüssigkeit zwischen den Elektroden so anordnen, dass sie zwischen denselben Reihen oder Fäden bilden und so den Strom schliessen, so muss, da der Strom sich im Verhältniss der Leitungsfähigkeit zwischen diesen Reihen und der schlecht leitenden Lösung theilt, also vor allem jene Salztheile durchfliesst, mit der Zunahme dieser Reihen die Leitungsfähigkeit proportional wachsen, wie es in der That bei den verdünnten Lösungen beobachtet ist. Dabei ist aber zu beachten, dass, wenn V das Potential, J die Stromstärke, k das Leitungsvermögen, q der Querschnitt des Leiters ist, die Potentialdifferenz auf der Längeneinheit $\frac{dV}{dx} = \frac{J}{kq}$ ist. Wenn nun bei n fachem Salzgehalt und m-fachem Querschnitt freilich nm mehr Salzmoleküle zersetzt werden, so bewegen sich die zersetzten Atome doch mit nm-fach geringerer Anfangsgeschwindigkeit, abgesehen von der mit der Koncentration wachsenden Reibung. Die nach beiden Elektroden transportirte Menge der Ionen ist also dieselbe wie bei einfachem Salzgehalt und einfachem Querschnitt. Ebenso bleibt die Menge der transportirten, unzersetzten Salz- und Lösungsmoleküle dieselbe.

Sind in derselben Lösungsflüssigkeit mehrere Salze gelöst, so kann entweder jedes Salz für sich Reihen der Leitung bilden, oder aber in einer Reihe sind von beiden Salzen Theile vorhanden. Im ersten Falle bleibt die obige Rechnung dieselbe; im zweiten Falle lässt sich die Aenderung des Leitungsvermögens ebensowenig wie die Aenderung in der Wanderung der Ionen berechnen.

Aber auch dann würde der Satz bestehen: Schliesst man beliebige Körper in einen Stromkreis ein, so sind sie entweder zersetzbar oder nicht. Werden sie zersetzt, so scheiden sich aus allen Körpern äquivalente und der Stromstärke proportionale Mengen ihrer Bestandtheile ab, so dass also die Zersetzung, gleichviel ob die chemische Verwandtschaft der Ionen grösser oder geringer ist, stets nach denselben Gesetzen erfolgt. Jene Verwandtschaft kann nur sekundäre Erscheinungen bewirken.

45. Mit diesen Theorien der Elektrolyse ging die Ausbildung der Theorie der Stromerregung in den Elementen Hand in Hand, denn, wie schon Ritter bemerkte, ist die Kette schliess-

lich auch eine Zersetzungszelle. Dementsprechend erklärt Schönbein[102]) die Stromerzeugung folgendermassen:

Taucht man also ein Zinkstück in Wasser, so findet eine „Tendenz zur chemischen Verbindung" des Sauerstoffs mit dem Zink statt: das Zink ist „sauerstoffgierig", es zieht also den Sauerstoff an, und dieser kehrt sich dem Zink zu. Dabei tritt nicht eine Zersetzung oder Abscheidung des Sauerstoffs ein, sondern die zunächst liegenden Wassertheilchen werden nur gerichtet.

Mit dieser Störung des chemischen Gleichgewichts ist aber eine Störung des elektrischen eng verknüpft, der Sauerstoff wird negativ, der Wasserstoff positiv elektrisch. Das Wassermolekül wird jetzt also erst polarisirt, während es vorher unelektrisch war. Die Entstehung dieser Polarität ist gerade so zu denken, wie die bei dem Volta'schen Fundamentalversuch.

Dies erste Wassermolekül wirkt nun polarisirend auf das zweite, dieses auf das dritte und so fort, bis die ganze Wassersäule polarisirt ist. Stellt man nun eine zweite Platte von anderem Material hinein, die entweder direkt anziehend auf den Wasserstoff wirkt, also „wasserstoffgierig" ist, oder doch in geringerem Grade auf den Sauerstoff anziehend wirkt, als es die Zinkplatte thut, oder endlich für beide Bestandtheile indifferent ist, so bleibt zunächst im letzteren Falle die Anordnung der polarisirten Wassersäule dieselbe, im ersteren wird sie noch verstärkt, aber eine Zersetzung tritt deswegen noch nicht ein. Sei diese zweite Platte Kupfer, so liegt an dieser Platte das elektropositive Wasserstofftheilchen des Wassermoleküls an und wird polarisirend auf die Kupferplatte wirken, so dass diese auf der ins Wasser tauchenden Seite negativ elektrisch, auf der herausragenden positiv elektrisch ist.

In dem Element ist bis jetzt also nur ein Spannungszustand, nicht eine Zersetzung, nicht eine Bewegung. Sobald jetzt zwischen der Zinkplatte und Kupferplatte eine metallische Verbindung hergestellt wird, so fliesst die positive Elektricität vom Kupfer zum Zink, respektive obiger Polarisationsprocess wird bis zur Zinkplatte fortgesetzt durch den Schliessungsdraht, und es treten

---

[102]) Die Theorie Schönbeins findet man in folgenden Arbeiten: Pogg. Annal. Bd. 39, p. 351. 1836; Bd. 43, p. 229. 1838; Bd. 44, p. 59; Bd. 57, p. 39. 1842; Bd. 78, p. 289. 1849. Vergleiche auch Pohl: Process der galvanischen Kette. Leipzig 1826, p. 42; M. Davy: Cosmos 15, p. 567. 1859; Gaugain: Annal. de Chim. et de Phys. S. 4, T. VI, p. 41. 1865.

die molekularen Entladungen ein. Diese Entladung setzt sich aber auch im Elektrolyten fort, hier verbunden mit dem Fortbewegen des Trägers der Elektricität. Es wird sich also nicht nur die negative Elektricität des Sauerstofftheilchens mit der positiven des Zinktheilchens verbinden, sondern gleichzeitig der Sauerstoff mit dem Zink zu Zinkoxyd; darauf wird das Sauerstofftheilchen des ersten Moleküls das Sauerstofftheilchen des zweiten aufnehmen, und die Zersetzung setzt sich fort, bis das letzte Wasserstofftheilchen mit dem negativen Kupfertheilchen sich verbindet. Da aber zwischen Kupfer und Wasserstoff keine chemische Verbindung bestehen kann, so muss der Wasserstoff frei werden und unelektrisch entweichen. Da jedoch die erste Thätigkeit zwischen Platte und Flüssigkeit auch nach dieser Entladung ruhig fortbesteht, wird der eben geschilderte Vorgang sich dauernd wiederholen; es entsteht also ein Strom im Gegensatz zu den anfänglich nur sich bildenden Spannungsunterschieden.

46. Diese Theorie findet sich im Wesentlichen auch in Wiedemann's Theorie[102]) wieder, nur hat Wiedemann den ersten Anfang zur Strombildung anders aufgefasst. Das Element bestehe aus Zink und Kupfer in Chlorwasserstoffsäure, so lehrt das Experiment, dass das Cl am Zn abgeschieden wird und Chlorzink bildet, darum nimmt Wiedemann an, dass Cl von vornherein in dem Molekül HCl elektronegativ war und H elektropositiv. Es ist das also die schon seit Davy bestehende Annahme, dass die Elemente bei ihrer Verbindung entgegengesetzt elektrisch werden. Da die Moleküle der Chlorwasserstoffsäure aber unelektrisch sind, muss die negative Elektricität des Cl gerade so gross sein, wie die positive des H. Das Eintauchen einer Zinkplatte bewirkt hierin nun dasselbe wie bei Schönbein: eine Richtung der Moleküle; durch das Hinzutreten einer Kupferplatte, welche auf den Wasserstoff in derselben Weise wirkt wie das Zink auf das Chlor, wird diese Anordnung in dem Elektrolyten verstärkt. Die Einwirkung des Zink auf das Chlor ist aber nicht elektrischer Natur, sondern chemischer: es besteht eine grössere chemische Anziehung zwischen Cl und Zn als zwischen H und Zn. Jetzt bewirkt das negative Cl an der Zinkplatte eine Influenz, so dass das untere Ende der Zinkplatte

[102]) Wiedemann, Lehre von der Elektricität I, p. 251. 1882.

positiv, das freie Ende negativ geladen wird; ebenso an der Kupferplatte wird durch Influenz von Seiten des H das untere Ende negativ, das obere positiv. Jetzt bleibt aber nicht, wie bei Schönbein, Alles im Zustande der statischen Ladung, sondern es wird sich das Cl mit einem Aequivalent Zn unter der Einwirkung der entgegengesetzten Elektricitäten zu ClZn verbinden, dadurch erfolgt bis an die Kupferplatte hin eine Zersetzung der Molekule des Elektrolyten, und an der Kupferplatte entweicht Wasserstoff, dessen positive Elektricität sich mit der negativen des Kupfers verbindet. Dieser Process wiederholt sich so lange, bis die in den Metallplatten angehäuften Elektricitätsmengen so stark auf die Elektricitäten der ihnen zugewandten Bestandtheile des Chlorwasserstoffs abstossend wirken, dass sie die chemische Anziehung der letzteren durch die Metalle äquilibriren.

Wiedemann denkt sich also diesen Vorgang so, dass durch die Bildung von ClZn ein Theil der positiven Ladung des unteren Endes der Zinkplatte verloren geht. Durch Fortsetzung dieses Processes wird schliesslich die ganze positive Ladung des unteren Endes der Zinkplatte aufgehoben, ebenso die ganze negative Ladung des unteren Endes der Kupferplatte, und die Zinkplatte ist ganz negativ, die Kupferplatte ganz positiv. Dann aber wird die Zinkplatte abstossend wirken auf Cl, die Kupferplatte abstossend auf H, also entgegen der chemischen Anziehung; sind diese beiden Kräfte entgegengesetzt gleich, so hört die Zersetzung auf.

Werden aber die beiden Metallplatten leitend mit einander verbunden, so vereinen sich die freien Elektricitäten der Metallplatten, und nachdem das erste Molekül ClH zersetzt ist, findet das zweite die Platten in demselben Zustande wie das erste; es kann die Wirkung also dauernd fortgesetzt werden, so lange Chlorwasserstoffmolekule vorhanden sind.

47. Während nun, wie ich schon oben (S. 42) auseinandersetzte, innerhalb des Elektrolyten durch die Zersetzung und Wiedervereinigung weder Arbeit gewonnen, noch verloren wird, tritt bei der Zersetzung an den Elektroden dadurch, dass die nach ihnen hin beförderten Ionen hier zur Ruhe kommen, theils durch die Bildung von ClZn, theils dadurch, dass H abgelagert wird, resp. entweicht, ein Verlust von lebendiger Kraft auf. Dieser ist aber der bei der Auflösung des Zinks entwickelten

Wärmemenge äquivalent. Die zur Vertheilung der Elektricität nöthige Arbeit muss dieser Wärmemenge äquivalent sein, d. h. die vom Strom geleistete Arbeit, sei sie eine innere (Ueberwindung des Leitungswiderstandes) oder äussere, muss äquivalent der dem chemischen Processe entsprechenden Wärmemenge sein.

Um diesen Zusammenhang näher zu prüfen, folgen wir einer Darstellung von Clausius[104]): In dem Stromkreise bewege sich das Elektricitätselement dq in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt, und sei die Potentialfunktion der freien Elektricität auf dies Element $= V$; es bewege sich durch das Wegelement ds, dann ist die in der Richtung von s wirkende Kraft $= dq.dV/ds$ und die auf dem Wege ds geleistete Arbeit $= dq \cdot (dV/ds) \cdot ds$; also die Arbeit A auf dem Wege von s_0 bis s_1 ist:

$$A = dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} \cdot ds = (V_1 - V_0)\, dq.$$

Nun ist dq nichts Anderes als die in mechanischem Maasse gemessene Stromintensität I; also

$$A = I\,(V_1 - V_0).$$

Da die Differenz der Potentiale am Anfang und Ende der Leitung nichts Anderes ist als die elektromotorische Kraft, so folgt:

$$A = I \cdot E,$$

oder unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes $E = I \cdot W$ folgt:

$$A = I^2 W.$$

Bezeichnet endlich M die durch die Arbeit erzeugte Wärme und a das mechanische Wärmeäquivalent, so ist

$$aM = I^2 W = I \cdot E.$$

Da nun die Stromstärke direkt abhängt von der Menge des zu Zinkoxyd abgeschiedenen Zinks, so ist die im Schliessungskreise erzeugte Wärmemenge proportional der gleichzeitig in der Kette aufgelösten Menge des Zinks. Setze ich verschiedene chemische Processe in der Kette (dem Elemente) voraus, so wird sich doch unter allen Umständen jeder einzelne als eine Erzeugung von Wärme (unter Umständen mit negativem Vorzeichen) ansehen lassen, und die einzelnen Verbindungswärmen lassen sich berechnen. Dann erhalten wir den Satz, dass die im ganzen Schliessungskreise erzeugte

---

[104]) Pogg. Annal. 87, 1852, p. 415 und ib. 90, 1853, p. 513.

Wärme gleich ist der Wärmemenge, welche durch sämmtliche in der Schliessung vorkommenden chemischen Processe erzeugt wird.

Setzen wir in der letzten Gleichung $I = 1$, so erhalten wir ein Maass für die elektromotorische Kraft, und es ergibt sich der Satz von W. Thomson[105]): Die elektromotorische Kraft ist gleich dem mechanischen Aequivalent der bei der Einheit der Stromintensität in der Zeiteinheit in dem Schliessungskreise oder auch der durch die chemischen Processe in der Kette erzeugten Wärme. Diese Wärmemenge bezeichnet man auch wohl als das thermoelektrische Aequivalent der chemischen Processe.

Dabei ist zu beachten, dass sämmtliche chemische, eventuell mechanische Processe in Rücksicht zu ziehen sind. Es ist auf die mechanischen Aenderungen ebenfalls Rücksicht zu nehmen, so auf die Aenderung des Aggregatzustandes, auf die Okklusion der an den negativen Elektroden abgeschiedenen Stoffe etc.[106]).

Es kann sich dabei sogar das Resultat ergeben, dass der gesammte chemische Process der Kette einer Kälteerzeugung gleich wird. Dies zeigt z. B. die von v. Helmholtz[107]) durchgeführte

---

[105]) Phil. Mag. 19, 1841, p. 260. (Dove's Repert. 8, p. 309 u. 317.)

[106]) Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, auf alle Versuche, die zu diesen Berechnungen aufgestellt sind, näher einzugehen; ich bemerke hier nur einige und werde auf diejenigen Resultate, welche ich später gebrauche, an richtiger Stelle aufmerksam machen. Die Bestätigung des Clausius'schen Satzes findet sich in Arbeiten von Quintus Icilius: Pogg. Annal. 89, p. 377, ib. 101, p. 69; von Poggendorff: s. Annal. 52, p. 324. Die Versuche von Braun, in einzelnen Ketten nachzuweisen, dass nur ein Theil der chemischen Energie der Verbindung sich in Stromarbeit umsetzt, sind nicht nach jeder Richtung erschöpfend, sie bedürfen noch wesentlich der Erweiterung und Bestätigung, ehe man an obigem Gesetz Ausnahmen zulassen könnte; siehe Wiedem. Annal. 5, p. 182; 16, p. 561. Versuche zur Messung der Arbeitsleistungen in einzelnen Fällen sind angestellt von Favre: Ann. de Chim. et de Phys. Sér. 3, t. 40, p. 293; Compt. rend. 47, p. 599; ib. 63, p. 369; ib. 66, p. 252, p. 1236; ib. 67, p. 1015; ib. 68, p. 1305; ib. 69. p. 34; ib. 73, p. 767, p. 890, p. 936, p. 971, p. 1085, p. 1186; Bosscha: Pogg. Annal. 101, p. 535; 103, p. 487; 105, p. 396; 108, p. 312. Die neueren Untersuchungen von Tommasi: Compt. rend. 93, 1881, p. 638 und 790, über den Einfluss der verschiedenen Elektroden in der Zersetzungszelle stimmen mit den 1853 gemachten Beobachtungen Thomson's: Arch. des Sciences 24, p. 171.

[107]) Berliner Monatsberichte 1882, p. 825. Die übrigen Arbeiten von Helmholtz, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, siehe Pogg. Annal. 90, p. 483; Wiedem. Annal. 3, p. 201; ib. 11, p. 737; Berl. Monatsber. 1881, p. 945.

Berechnung eines Chlorquecksilberelementes, bestehend aus Quecksilber, welches bedeckt ist mit einer Schicht gepulverten Kalomels, darüber befindet sich eine 5- bis 10procentige Zinkvitriollösung, die eine Zinkelektrode umgibt. Dieses Element ist sehr konstant für geringere Stromstärken, also in Schliessungen von grossem Widerstand, seine elektromotorische Kraft ist 1,043 Volt und steigt bei Temperaturerhöhung nur um sehr wenig. Der chemische Process in demselben besteht darin, dass Quecksilber aus dem Kalomel und Zink von der Zinkplatte zur Bildung von Zinkchlorid abgeschieden wird; letzteres löst sich dann wieder in der Säure. Die Berechnung dieser Vorgänge gibt einen negativen Wärmewerth des Elementes, bei der Koncentration der Lösung wird also Wärme absorbirt, d. h. dies Element kühlt sich bei der Schliessung ab und nimmt von der Umgebung Wärme auf, dadurch wirkt dasselbe konstant.

48. Es wird genügen, ein Beispiel für diese ältere Berechnung derartiger Elemente anzufügen; wir nehmen das Daniell'sche Element. Der chemische Process ist hier gegeben durch Zersetzung eines Aequivalents schwefelsauren Kupferoxyds in 1 Aequivalent Kupfer und 1 Aequivalent SO_4, dieses verbindet sich mit 1 Aequivalent Zink zu 1 Aequivalent schwefelsaurem Zinkoxyd. Die elektromotorische Kraft ist gleich der algebraischen Summe der Wärmewerthe jener chemischen Vorgänge. Misst man diese Wärme nach sogenannten kleinen Kalorien, d. h. nach der Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erwärmen, so ist nach J. Thomsen[108]) der Wärmewerth der ersten Arbeit = 55 960, der der zweiten 106 090, daraus würde folgen der Gesammtwärmewerth = 50 130. Fast denselben Werth erhält man aus den Beobachtungen Joule's[109]). Er fand, dass die Auflösung von 1 g Zink die Wärmemenge 769 ergab. 1 Aequivalent Zink = 65 g liefert also $65 \cdot 769 = 49\,985$.

49. Dieser älteren Theorie der Elektrolyse und Stromerzeugung ist im Laufe der letzten zehn Jahre nun eine wesentlich andere gefolgt, welche theils rein physikalische, theils chemische Beobachtungsresultate zum Ausgangspunkt wählte und durch die Vereinigung beider einen die gesammte Chemie und zum Theil auch die Elektricitätslehre umgestaltenden Einfluss ge-

[108]) Journ. für prakt. Chemie 2. Reihe 11, p. 412. 1875 und Wiedem. Annal. 11, p. 246. 1880.

[109]) Phil. Mag. S. 4, t. 2, p. 429, p. 551.

wonnen hat, so dass von diesem Gesichtspunkte aus auch die älteren Beobachtungen in einem wesentlich anderen Lichte erscheinen. Es ist nicht meine Absicht, in ausführlicher Breite auf diese Bedeutung hinzuweisen, es ist das von anderer Seite in erschöpfender Weise gethan; aber es ist nothwendig, die Hauptepochen der Entwicklung hervorzuheben, um für die Nernst'sche Theorie der Stromerzeugung das Verständniss anzubahnen. Ich habe die Hittorf'schen Arbeiten, welche von Wiedemann[110]) und Weiske[111]) ergänzt und fortgeführt wurden, ziemlich ausführlich besprochen. An diese knüpft der Fortschritt der Untersuchung an.

50. F. Kohlrausch[112]) begann im Jahre 1875 eine lange Reihe von Untersuchungen über das Leitungsvermögen wässriger Lösungen, zum Theil unterstützt von andern Gelehrten, im Wesentlichen jedoch allein, welche sich auf mehr als 50 Stoffe in 260 Lösungen erstreckten. Die wesentlichen Resultate dieser Arbeit sind folgende. Bei früheren Widerstandsmessungen von Elektrolyten hatte sich die Polarisation immer recht störend bemerkbar gemacht. Um sie zu vermeiden, benutzte Kohlrausch Wechselströme anfänglich von einem Sinusinduktor, später die des Neef'schen Hammers. Gewöhnlich gibt man die Lösungen nach ihrem Procentgehalt an, allein bei der Vergleichung der Leitungsfähigkeit der verschiedenen Lösungen und der Zusammenfassung der dabei eintretenden allgemeinen Eigenschaften zu einem Gesetz ist der Procentgehalt nicht das Maassgebende, sondern vielmehr nach dem Faraday'schen Gesetze die in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl von zersetzbaren Molekülen. Diese Anzahl nennt Kohlrausch die Molekülzahl oder den Molekulargehalt. Um hierfür proportionale Zahlen verwenden zu können, berechnet man die in 1 Liter Lösung enthaltene Anzahl Gramme des Elektrolyts, dividirt durch das elektrochemische Molekulargewicht (=Aequivalentgewicht) und setzt das = m. Lösungen, die die gleiche Zahl m erhalten, sind aequivalent. Der Widerstand wurde auf Quecksilbereinheiten bezogen. Der reciproke Werth des Widerstandes, d. h. das Leitungsvermögen, stellte sich dann durch die Formel dar:

$$k = \lambda m - \lambda' m^2,$$

---

[110]) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 177.

[111]) Pogg. Annal. Bd. 103, p. 466.

[112]) Pogg. Annal. Bd. 154, p. 215. 1875; Bd. 159, p. 233. 1876; Wiedem. Annal. Bd. 6, p. 1 u. 145. 1879; Wiedem. Annal. Bd. 26, p. 161.

wo λ und λ' für jede Substanz bestimmte Koefficienten sind. Bei grosser Verdünnung ist $\lambda' m^2$ sehr klein, dann ist $\lambda = \frac{k}{m}$. Dies Verhältniss des Leitungsvermögens zur Molekülzahl heisst das specifische molekulare Leitungsvermögen der Substanz. In der verdünnten Lösung hängt das Leitungsvermögen nur von den wandernden Bestandtheilen ab. Der Widerstand, den dieselben finden, hängt von der Reibung an den Wassertheilchen ab, darum ist es dem Chloratom ganz gleichgültig, ob es aus KCl oder NaCl oder HCl elektrolysirt wird; ihm wie jedem Ion kommt also ein ganz bestimmter Widerstand in der verdünnten Lösung zu. Wird nun das Anion mit der Geschwindigkeit V fortgeschoben, das Kation mit der Geschwindigkeit W, so ist, da nach dem Faraday'schen Gesetze jedem Ion die Elektricitätsmenge ε zukommt, das Leitungsvermögen $k = \varepsilon \cdot (U + V) \cdot m$, oder wenn $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt wird, ist $\lambda = u + v$; man kann dann u und v die molekularen Leitungsvermögen der Ionen nennen. Mit der Hittorf'schen Zahl n sind diese Werthe verbunden durch die Beziehung $\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n}$, indem Hittorf die relativen Geschwindigkeiten untersuchte. Darin spricht sich das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen in verdünnten Lösungen aus. Aus dem Vergleich von λ für verschieden starke Lösungen ergibt sich für alle neutralen Salze mit einwerthigen Ionen, dass allgemein das molekulare Leitungsvermögen mit der Verdünnung wächst und bei einer bestimmten Grenze das Maximum erreicht. Ferner ergibt sich das allgemeine Resultat, dass Elektrolyte erst Leiter werden durch Mischung, resp. Lösung, es ist also nicht H_2O allein ein Nichtleiter, sondern alle Elektrolyte sind es in reinem Zustande. Der Einfluss der Temperatur bei den von Kohlrausch untersuchten Lösungen ist allgemein der, dass mit der Temperatur die Leitungsfähigkeit wächst; Salze von nahezu gleichem Leitungsvermögen besitzen auch nahezu gleiche Temperaturkoefficienten, und je besser ein Körper leitet, desto langsamer wächst sein Leitungsvermögen mit der Temperatur. Später hat Arrhenius[118]) auch Elektrolyte mit negativem Temperaturkoefficienten gefunden, d. h. solche, deren molekulare Leitfähigkeit bei steigender Temperatur abnimmt; die Erklärung dieser Erscheinungen wird durch

[118]) Ztschr. f. phys. Chemie 4, p. 96. 1889.

die Annahme von Ionen geboten, welche bei ihrer Vereinigung zu neutralen Molekülen Wärme verbrauchen, bei steigender Temperatur wird deren Dissociation also geringer werden. Beispiele hierfür sind Phosphorsäure, Kupfervitriollösung und andere.

51. Die obigen Kohlrausch'schen Gesetze gelten ausser für die bezeichneten Salze auch für einige einbasische Säuren und einsäurige Basen. Für mehrwerthige Ionen gelten sie nur in stärksten Verdünnungen. Um auch da das Gesetz anzuwenden, hat Ostwald[114]) ihm die Form gegeben $\lambda = a\,(u + v)$. Ueber die sachliche Bedeutung des a wird später zu berichten sein. Den Begriff der molekularen Leitfähigkeit hat Lenz[115]) etwas anders wie Kohlrausch definirt, indem er nicht auf den Grenzwerth zurückging. Bedeutet w den Widerstand der Lösung in einer Flüssigkeitssäule von 1 m Länge und 1 mm Querschnitt, bezogen auf die Quecksilbereinheit, n die Gewichtsprocente der Lösung, p das Molekulargewicht der Substanz, so ist das molekulare Leitungsvermögen $\lambda = \frac{1}{w} \cdot \frac{p}{n} \cdot 100 \cdot 10^{-8}$. Man bezeichnet dann das Kohlrausch'sche λ gewöhnlich mit λ_∞, um anzugeben, dass dasselbe für die äusserste Verdünnung gelten soll.

52. Im Folgenden gebe ich für Schwefelsäure die Zahlen von Kohlrausch. In der ersten Kolumne ist die Verdünnung in Litern für ein Gramm der Substanz angegeben, die zweite enthält das molekulare Leitungsvermögen, die dritte und vierte Kolumne gibt dieselben Zahlen für die Bleisalze nach Vicentini. Im Uebrigen verweise ich auf die sehr umfangreiche Tabelle in Ostwald's Lehrbuche[116]):

n	$\lambda_{18^0} = 10^7 \cdot \frac{k}{m}$	n	λ_{18}	n	$\lambda_{18} = 10^7 \cdot \frac{k}{m}$
$0{,}06\overline{6}$	6	$Pb \cdot 2\,NO_3$		333	600,2
0,2	132			1 000	648
0,4	254	1333	202	2 000	663,2
$0{,}6\overline{6}$	312	2615	210	3 333	668,4
2	364	2632	212	10 000	656
4	379,8	4084	220	20 000	623,6
20	416,8			100 000	415,4
40	468,6			200 000	282,6
$66{,}\overline{6}$	505				
200	571				

[114]) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie II. 1, p. 673.
[115]) Mém. Ac. Petersb. 26. 1878.
[116]) Ostwald, l. c. p. 722.

53. Um an der Hand der Formel die Molekülzahlen welche für die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit nothwendig sind, finden zu können, ist es nöthig, die Atomgewichte, oder, wie Nernst sie nennt, Verbindungsgewichte zu wissen. In folgender Tabelle gebe ich dieselben nach Ostwald, bezogen auf Sauerstoff = 16 mit der einzigen Abweichung des Wasserstoffs nach Morley.

Aluminium	Al	27,08	Nickel	Ni	58,5
Antimon	Sb	120,29	Niobium	Nb	94,2
Arsen	As	75,0	Osmium	Os	191,6
Barium	Ba	137,04	Paladium	Pd	106,7
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,03
Blei	Pb	206,911	Platin	Pt	194,83
Bor	Bo	11,0	Praseodym	Pr	143,6
Brom	Br	79,963	Quecksilber	Hg	200,4
Cadmium	Cd	112,08	Rhodium	Rh	103,1
Cäsium	Cs	132,88	Rubidium	Rb	85,44
Calcium	Ca	40,0	Ruthenium	Ru	103,8
Cer	Ce	140,2	Samarium	Sa	150
Chlor	Cl	35,453	Sauerstoff	O	16,000
Chrom	Cr	52,15	Scandium	Sc	44,09
Decipium	Dp	171	Schwefel	S	32,063
Eisen	Fe	56,0	Selen	Se	79,07
Erbium	Er	166	Silber	Ag	107,938
Fluor	F	18,99	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	69,9	Stickstoff	N	14,041
Germanium	Ge	72,32	Strontium	Sr	87,52
Gold	Au	197,25	Tantal	Ta	182,8
Indium	In	113,7	Tellur	Te	125
Iridium	Ir	193,18	Thallium	Tl	204,15
Jod	J	126,864	Thorium	Th	232,4
Kalium	K	39,136	Titan	Ti	48,13
Kobald	Co	59,1	Uran	U	239,4
Kohlenstoff	C	12,003	Vanadium	V	51,21
Kupfer	Cu	63,44	Wasserstoff	H	1,0075
Lanthan	La	138,5	Wismuth	Bi	208,01
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184,0
Magnesium	Mg	24,38	Ytterbium	Yb	173,2
Mangan	Mn	55,09	Yttrium	Y	89,0
Molybdän	Mo	96,1	Zink	Zn	65,38
Natrium	Na	23,058	Zinn	Sn	118,10
Neodym	Nd	140,8	Zirkonium	Zr	90,67

54. Neben dem Gesetze von Kohlrausch hat noch eine andere Entdeckung die Anregung und Grundlage der modernen Elektrolyse und Stromtheorie gegeben, das ist das van't Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes. Seit den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts waren Untersuchungen über Endosmose, d. h.

über die Durchdringung einer Flüssigkeit durch einen porösen Körper, häufiger; jedoch erst 1867 wurden, so viel ich sehe, zuerst, von Traube[117]) Membranen entdeckt, welche semipermeabel sind, d. h. welche wohl das Lösungsmittel, nicht aber den gelösten Körper durchlassen. Die Verhältnisse der Osmose wurden einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen durch Pfeffer[118]). Hat man eine semipermeabele Membran, welche das Lösungsmittel durchlässt, aber dem gelösten Körper völlig den Durchgang versperrt, als Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel gebracht, so wird in die Lösung das Lösungsmittel eindringen können, aber die gelösten Moleküle können nicht heraus, sie üben also gegen die Membran einen Druck aus, den osmotischen Druck. Pfeffer fand, dass dieser Druck proportional sei der Koncentration, aber umgekehrt proportional dem Volumen, in welchem eine bestimmte Menge enthalten ist, und ebenfalls proportional der absoluten Temperatur. Bezeichnet man also den Druck mit p, die Koncentration mit c, die absolute Temperatur mit T, so ist $p = a \cdot c \cdot T$, wenn a eine Konstante bedeutet. Die Proportionalität des Druckes und der Temperatur war unabhängig von der Natur des gelösten Körpers; es haben also alle Körper in Bezug auf die Temperatur den gleichen Proportionalitätsfaktor. Fügt man hierzu noch das weitere Pfeffer'sche Resultat: Mengen gelöster Stoffe, welche im Verhältniss der Molekulargewichte stehen, üben, zu gleichem Volumen gelöst, bei gleicher Temperatur gleichen Druck aus, so hat man in den drei Sätzen ein dem Verhalten der Gase analoges für die Lösungen ausgesprochen. Diese Analogie fand van't Hoff[119]), aber er liess es nicht bei der Analogie bewenden, sondern verfolgte den Gegenstand bis zu dem Resultate: „Gelöste Stoffe üben in der Lösung denselben Druck als osmotischen aus, den sie bei gleicher Temperatur und im gleichen Volumen als Gas ausüben würden." Durch dieses Gesetz ist also die Avogadro'sche Regel auch auf die Substanzen im gelösten Zustande bezogen. Dass dasselbe in der That allgemeine Gültigkeit habe, ist experimentel und rechnerisch von Vielen bestätigt. Die Resultate dieser Untersuchungen gipfeln in dem Satze: Werden in gleichen Gewichts-

[117]) Archiv für Anatom. u. Physiol. p. 87. 1867.

[118]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. 1877.

[119]) Kgl. Svensk. Wet. Ak. Hand. Bd. 21. Nr. 17, p. 58. 1886; Ztschr. f. phys. Chemie 1, p. 481. 1887.

mengen desselben Lösungsmittels äquimolekulare Lösungen beliebiger Stoffe hergestellt, so haben dieselben 1) gleichen osmotischen Druck, 2) gleiche relative Dampfdruckverminderung, 3) gleiche Schmelzpunktserniedrigung und 4) gleiche Siedepunktserhöhung. Alle indifferenten Lösungen gehorchten diesen Gesetzen willig, anders verhält es sich mit den Elektrolyten. Die Abweichungen, welche die Elektrolyten zeigten, waren jedoch in ganz bestimmter Weise entsprechend: sämmtliche Elektrolyte gaben solche Abweichungen, dass, wenn man nach der van't Hoff'schen Methode die Molekulargewichte berechnete, diese zu klein ausfielen. Um diesen Fehler zu beseitigen, setzte van't Hoff in die Gleichung $p \cdot v = R \cdot T$ einen Faktor i und schrieb: $p \cdot v = i \cdot R \cdot T$. Dies „i" nähert sich bei stark verdünnten Lösungen den bestimmten ganzen Zahlen 2,3 etc., während für alle den Strom nicht leitenden Flüssigkeiten i stets = 1 ist. Um diese Anomalie zu erklären, kam M. Plank[120]) in einer Arbeit über die Vermehrung der Entropie zu dem Schluss, es müsse bei den Molekülen des Elektrolyten in der Lösung eine Dissociation stattgefunden haben. Er bestimmte das Verhältniss der Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes (gebunden und dissociirt) zu der Zahl der Wassermoleküle durch die relativen Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen, aber er verfolgte diesen Gedanken nicht weiter.

55. Schon kurz vor M. Plank war S. Arrhenius, ausgehend von Messungen der Leitungsfähigkeit der verdünnten Lösungen, zu der gleichen Forderung der Dissociirung der Moleküle des Elektrolyten gekommen. In einer Arbeit[121]) über die Leitfähigkeit hatte Arrhenius, nachdem er die Resultate von Kohlrausch bestätigt hatte, die Proportionalität zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit nachgewiesen und dabei sich auf die Clausius'sche Theorie (§ 39) berufen. Jener Clausius'sche Gedanke hatte auch v. Helmholtz[122]) zu dem Ausspruche gebracht: „Da die schwächsten vertheilenden elektrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektricität im Inneren von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen wie in metallischen Leitern, so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ

---

[120]) Wiedem. Annal. Bd. 32, p. 499. 1887.
[121]) Bijhang tile K. Svensk. Vet. Ak. Handl. 8, Nr. 13. 1884.
[122]) Wiedem. Annal. Bd. 11, p. 737. 1880.

geladenen Ionen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte." Aber zu einer umfassenden Erklärung war es nicht gekommen.

Da erschien van't Hoff's Arbeit über den osmotischen Druck und gab Arrhenius das Mittel, die Theorie der Elektricitätsleitung im Elektrolyten zu begründen, zunächst skizzirt in einem Briefe[123]) an Lodge, dann ausführlich in einer Abhandlung aus dem Jahre 1887[124]).

Das von van't Hoff eingeführte „i" erklärt Arrhenius durch die Dissociation der Moleküle des Elektrolyten. Soll ein Molekül in der Lösung aktiv sein, so muss es dissociirt sein; für jede verdünnte Lösung muss das Dissociationsverhältniss gleich dem Verhältniss der vorhandenen molekularen Leitfähigkeit zu der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d. h. zum Maximum der molekularen Leitfähigkeit sein, denn in letzterer sind alle Moleküle dissociirt. Das van't Hoff'sche „i" drückt also das Verhältniss des Druckes eines Elektrolyts zu dem Drucke aus, welchen dasselbe ausüben würde, wenn gar keine Dissociation stattgefunden hätte. Diese Ansicht zu prüfen und zu bewähren, gaben die ausgedehnten Beobachtungen Raoult's[125]) über die Gefrierpunktserniedrigungen zunächst recht vollständiges Material; daneben wurde „i" aus der Leitfähigkeit nach verschiedenen Beobachtern, besonders Ostwald und Kohlrausch, berechnet und eine recht weitgehende Uebereinstimmung gefunden. Daraus ergibt sich, dass alle Elektrolyte in den Lösungen recht erheblich dissociirt sind, z. B. in 1 %-Lösung von HCl ist letzteres zu 90 % dissociirt, während Essigsäure in gleicher Verdünnung nur 1 % Dissociation aufweist. Die Leitung des Stromes liegt allein bei den dissociirten Atomen des Elektrolyten, und ein Elektrolyt leitet nur, insofern es dissociirt ist. Die nicht dissociirten Moleküle nehmen an der Stromleitung gar nicht Theil, wenigstens nicht direkt. Der Strom hat also auch nicht nöthig, erst die Moleküle der Elektrolyte zu zerlegen in die Ionen. In der Lösung bewegen sich diese Ionen bereits regellos zwischen den Molekülen des Wassers und den nicht dissociirten Molekülen

---

[123]) Sixth Circular of the Committee for Electrolysis. May 1887.
[124]) Ztschr. für phys. Chemie 1, p. 631. 1887.
[125]) Annal. de Chim. et de Phys., Ser. 6, Bd. 2, 1884 u. Bd. 8. 1886.

des Elektrolyten. Da die Ionen elektrisch geladen sind, hat der Strom also in Bezug auf die Leitung durch das Elektrolyt nur die Reibung, welche diese Ionen an den anderen Molekülen finden, zu überwinden. Hier steht Arrhenius also vollständig auf dem von Kohlrausch zuerst gegebenen Standpunkt (s. § 50). Daraus folgt denn auch bei Arrhenius derselbe Schluss wie bei Kohlrausch: dass die Eigenschaften einer verdünnten Salzlösung additiv in Bezug auf die beiden Ionen sein müssen. Ferner leitet Arrhenius aus dieser Anschauung eine grosse Reihe wesentlich chemischer und thermochemischer Eigenschaften der Salzlösungen ab, die uns hier nicht näher interessiren, die jedoch die wesentlichsten Handhaben für die in den letzten zehn Jahren unternommenen Arbeiten bieten, welche die Arrhenius'sche Theorie prüfen und ausbauen wollten, und die nicht nur diese Anschauung überall bewährten, sondern in dem Maasse fruchtbar für die gesammte Chemie und Physik geworden sind, dass eine völlige Umgestaltung ganzer Theile dieser Wissenschaften die Folge gewesen ist. Es sei hier gleich gestattet, darauf hinzuweisen, dass der durch die Arrhenius'sche Theorie der Stromleitung im Elektrolyten gegebene Gesichtspunkt in neuester Zeit seine Herrschaft auf die gesammte Elektricitätslehre auszudehnen beginnt.

Helmholtz[126]) sah sich genöthigt, um die Wirkung der elektrischen Aetherschwingungen auf die ponderabeln Körpermoleküle zu erklären, anzunehmen, dass die Atome selbst Ladungen wahrer Elektricität besässen. Diese Molekularladungen der Atome erwiesen sich ebenfalls sehr fruchtbar, indem sie die anomale Dispersion erklärten. Noch allgemeiner fasst Lorentz[127]) diesen Gedanken auf: die Moleküle bestehen aus elektrisch geladenen Ionen; deren Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage, ihre Schwingungen und Wanderungen sind die Ursachen aller elektrischen (und optischen) Erscheinungen. Diese ganz allgemeine Theorie von Lorentz hat in der Erklärung und Vorhersagung gewisser optisch-elektrischer Erscheinungen bereits Proben ihrer Brauchbarkeit abgelegt[128]). Es scheint in der That, als ob der mit Hittorf und Clausius beginnende Gedanke sich in der Jetzt-

[126]) Wiedemann's Annal. Bd. 48, p. 389. 1893.

[127]) Archiv. Neerland. des Scienc. Bd. 25, p. 389. 1892 u. H. A. Lorentz: Versuch einer Theorie der elektrisch. u. opt. Erscheinungen. Leyden 1895.

[128]) Mittheilungen der math. Gesellsch. Hamburg 1898. p. 319.

zeit das gesammte Gebiet der Elektricitätslehre und der Chemie erobern wollte.

Um die vorherige Dissociation zu vermeiden, versucht Weyde[129]) die Maxwell'sche Unterscheidung von Wirbelzellen und Friktionszellen neu zu beleben. Durch die heftige Bewegung der Aether-Wirbelzellen sollen die Moleküle in ihre Atome zersprengt werden. Da gibt es denn dielektrische und elektrische Friktionsmoleküle, welche, wenn sie leitend sind, mitgerissen werden zur Kathode, wenn sie nichtleitend sind, aber zur Anode zurückgedrückt werden. Ob die von Weyde versuchte mechanische Vorstellung dieses Vorganges durch ein complicirtes Räderwerk dazu beitragen wird, derselben Eingang zu verschaffen, erscheint nicht sicher.

56. Es kann nicht meine Aufgabe sein, die zahlreichen Arbeiten, welche der Verification der neuen Anschauung gewidmet sind, hier durchzugehen; jeder Band der Zeitschrift für physikalische Chemie enthält hierher gehörige Untersuchungen. Aus der grossen Zahl der Forscher sind neben Arrhenius selbst in erster Linie Ostwald und Nernst zu nennen, die ausser in einzelnen Aufsätzen durch ihre Lehrbücher fördernd und werbend für diese Theorie eintraten. In einer von den beiden Letzteren gemeinschaftlich verfassten Mittheilung[130]) gaben sie Rechenschaft über die Stromarbeit. Seien in einem Elektrolyten an 2 Querschnitten die Spannungen $+a$ und $-a$ (ich gebrauche nicht den Ausdruck „Potential", denn in der gesammten theoretischen Physik ist das Potential als eine „Arbeitsgrösse", nicht als eine „Kraft" eingeführt, und es ist wünschenswerth, dass diese Unterscheidung stets gewahrt bleibe, daher nehme ich den von v. Helmholtz stets gebrauchten Namen „Spannung"), so wird eine Triebkraft auf die im Innern vorhandenen Elektricitäten in dem Sinne hervorgerufen, dass die negative Elektricität nach einer, die positive nach der andern Seite sich bewegt. Da die Elektricitäten an die Ionen gebunden sind, setzen sich also diese mit Geschwindigkeiten in Bewegung, welche umgekehrt proportional den Reibungswiderständen sind. Die in der Zeiteinheit transportirte Elektricitätsmenge ist also proportional 1) der Spannungsdifferenz, 2) der Anzahl der freien Ionen, 3) der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten. Treten in das Elektrolyt nun aber Elektroden

---

[129]) Elektr. Zeitschr. 1897. p. 677.
[130]) Zeitschr. für phys. Chemie 3, p. 120. 1889.

ein, so hat hier der Strom eine neue Arbeit zu verrichten, die entweder darin besteht, dass die mit Elektricität beladenen Ionen ihrer Ladung beraubt werden, oder dass neue Ionen, sei es aus den Elektroden, oder aus der Lösungsflüssigkeit, gebildet werden (früher sekundäre Zersetzung genannt). Indem z. B. von der Zinkelektrode ein Ion Zink abgelöst wird, um mit dem Ion SO_4 jetzt $ZnSO_4$ zu bilden, oder indem das Ion SO_4 auf das Wasser wirkt, nach der Formel $2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + O_2$.

57. Die Reibungswiderstände in der Lösung sind für die Berechnung der Leitung also von der grössten Wichtigkeit. Am Schlusse einer längeren Arbeit über die Geschwindigkeit der Ionen gibt F. Kohlrausch[181]) eine Tabelle über die Reibung. Die in § 50 eingeführten u und v für die Geschwindigkeiten des Kations und Anions bezogen auf Quecksilber kann man umrechnen auf cm/sec. durch Multiplikation mit 110,2; diese Geschwindigkeiten bezeichnet Kohlrausch als U und V. Durch das Spannungsgefälle Volt/cm wird die Geschwindigkeit U bewirkt, durch das Gefälle 1 C·G·S also $10^{-8} \cdot U$. Zur Gechwindigkeit 1 cm/sec. gehört also das Gefälle $10^8/U$. Ein Ampère scheidet 0,001118 g Silber/sec. oder, da das Molekulargewicht des Silbers 107,9 ist, 0,001118/107,9 = 0,00 001 036 g Mol./sec. aus, der Strom 1 C·G·S also 0,0 001 036 g aus, d. h. mit 1 g Mol. wandert die Elektricitätsmenge 1/0,0001036 = 9653 C·G·S. Die auf 1 g Mol. ausgeübte Kraft beträgt demnach

$$P_A = 9653 \cdot 10^8/U \text{ Dyn. oder } 984\,000/U \text{ kg Gewicht}$$

Auf jedes Gramm wird also, wenn A das Molekulargewicht des Ions ist, die Kraft ausgeübt

$$P_1 = 9653 \cdot 10^8/U \cdot A \text{ Dyn.} = 984\,000/U \cdot A \text{ kg Gewicht.}$$

Mit Hülfe dieser Formel berechnet sich aus den Ueberführungszahlen und der Leitfähigkeit folgende Tabelle bei 18° und unendlicher Verdünnung, die Kraft ausgedrückt in kg Gewicht.

K	$u_o = 60 \cdot 10^{-7}$	$U_o = 66 \cdot 10^{-5}$	$P_A = 15 \cdot 10^8$	$P_1 = 38 \cdot 10^6$
Na	41	45	22	95
Li	33	36	27	390
NH_4	60	66	15	83
Ag	52	57	17	16
H	290	320	3,1	310

[181]) Wiedem. Annal. Bd. 50, p. 385. 1893.

Cl	$v_0 = 63 \cdot 10^{-7}$	$Vo = 69 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^8$	$40 \cdot 10^6$
J	63	69	14	11
NO_3	58	64	15	25
ClO_3	52	57	17	21
ClO_4	54	60	16	16
CHO_2	44	49	20	44
$C_2H_3O_2$	33	36	27	46
$C_3H_5O_2$	30	33	30	41
$C_6H_{11}O_2$	24	26	38	33
OH	165	182	5,4	32

Da es mir in dem Rahmen dieses Buches nicht möglich ist, auf alle Einzelbestimmungen der Leitfähigkeiten, wie sie besonders in den Publikationen des Ostwald'schen Laboratoriums sich finden, einzugehen, und ihre Resultate für den Zweck dieses Buches nicht direkt nothwendig sind, verweise ich hier nur noch auf die neueste Publikation von F. Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[132]), welche eine Reduktion aller Beobachtungen auf das C·G·S-System, die vollständige Temperaturkorrektion und die an den älteren Arbeiten vorzunehmenden Korrektionen bietet.

58. In Folge dieser Verhältnisse hat die Temperatur einen ganz besonders grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit eines Elektrolyten, und zwar nach 2 Richtungen hin. Zunächst und vor allem nimmt die Beweglichkeit der Ionen zu mit erhöhter Temperatur, andererseits aber ist der Dissociationsgrad der Lösung, d. h. das Verhältniss der Anzahl dissociirter Moleküle zu den vorhandenen, in verschiedener Weise abhängig von der Temperatur, und zwar werden Ionen, welche bei ihrer Vereinigung zu neutralen Molekülen Wärme verbrauchen, bei steigender Temperatur eine geringere Dissociation zeigen. Ist diese Abnahme der Dissociation grösser als die Zunahme der Beweglichkeit, so muss ein negativer Temperaturkoefficient sich ergeben; als solche Elektrolyten fand Arrhenius unter anderem Phosphorsäure. Im Allgemeinen ist das Leitvermögen für die Temperatur t, wenn es für 18° mit λ_{18} bezeichnet wird, durch die Formel ausdrückbar $\lambda_t = \lambda_{18} (1 + \beta [t - 18])$ (nach Kohlrausch l. c.)

Der soeben gebrauchte Ausdruck Dissociationsgrad findet in der Formel $\lambda = a (u + v)$ seine Bedeutung; sind alle Moleküle dissociirt, so ist $\lambda_\infty = u + v$; a ist also gleich dem Verhältniss des bei der jeweiligen Lösung gefundenen Leitvermögens zu dem

[132]) Wiedem. Annal. Bd. 64, p. 417. 1898.

bei unendlicher Verdünnung. Da sich in dieser unendlichen Verdünnung alle Elektrolyte einer festen Grenze nähern, so ist hier anzunehmen, dass alle Moleküle dissociirt sind. Da nur die dissociirten Moleküle leiten, ist a also das Verhältniss der dissociirten zu den vorhandenen. Reine Elektrolyten leiten den Strom nicht, weil sie nicht dissociirt sind; beobachtet man doch eine Leitung, so kann diese nur durch Dissociation bedingt sein. Solche Dissociation kann durch Schmelzen der Salze herbeigeführt sein, in der Regel wird aber eine, wenn auch geringe Verunreinigung die Hauptrolle spielen[133]). Dass wirklich reines Wasser den Strom sehr schlecht leitet, ist durch die genauen Untersuchungen von F. Kohlrausch und Heydweiller[134]) nachgewiesen; sie fanden bei 18^0 $\lambda = 0{,}0361 \cdot 10^{-10}$. Dann enthält also das Wasser a in H und OH dissociirte Moleküle in 1 ccm Wasser; aus den Beobachtungen ergibt sich dann, dass dies a für $0^0 = 0{,}36 \cdot 10^{-10}$ ist, also in 1 Kubikmeter Wasser würden bei 0^0 nur 0,036 mg dissociirten Wasserstoffs sein. Von Wichtigkeit für die Frage, in wie weit das Wasser an der Leitung der Lösungen betheiligt ist, möchte auch die Untersuchung von Drude[135]) sein über das anormale Verhalten gewisser Flüssigkeiten gegen schnelle elektrische Schwingungen. Solche Anomalien scheinen an das Vorhandensein von Hydroxylionen OH gebunden zu sein. Es bedürfen diese Fragen noch der näheren Untersuchung.

Es sei auch noch erwähnt, dass analoge Verhältnisse, wie bei der Elektrolyse, resp. Leitung durch ein Elektrolyt sich für sogenannte feste Lösungen ergeben, worunter homogene Gemische fester Substanzen zu verstehen sind, bei welchen eine geringe Menge einer Substanz in einer grösseren der andern vertheilt ist. Zu solchen festen Lösungen gehört nach van't Hoff und Warburg[136]) das Glas, ebenso verunreinigte Salze nach Fritsch[137]). Die Resultate der bisher hierüber vorliegenden Untersuchungen sind nicht im Widerstreit mit der Dissociations-Theorie.

---

[133]) Warburg hat durch seine Versuche an sehr reinem Wasser und noch schlechter leitenden Flüssigkeiten die Mitwirkung von geringen Mengen gelöster Elektrolyten sehr wahrscheinlich gemacht. Wiedem. Annal. Bd. 54, p. 396. 1895.

[134]) Wiedem. Annal. Bd. 53, p. 209. 1894.

[135]) Wiedem. Annal. Bd. 60, p. 500. 1897.

[136]) Wiedem. Annal. Bd. 21, p. 622. 1884.

[137]) Wiedem. Annal. Bd. 60, p. 300. 1897.

Stromerzeugung.

59. Nachdem durch die Arrhenius'schen Arbeiten eine völlig neue Basis für die Elektrolyse geschaffen war, trat die Frage in den Vordergrund, wie sich auf dieser Anschauung eine Theorie der Stromerzeugung ausbilden lasse; denn ich habe oben schon auseinandergesetzt, dass beide Fragen nach der Elektrolyse und der Stromerzeugung auf dasselbe Princip hinauslaufen. Nernst trat dieser Aufgabe näher[188]) bei Untersuchung von Flüssigkeitsketten unter Anwendung des Gesetzes über den osmotischen Druck.

Schichtet man über einer Lösung das reine Lösungsmittel, resp. eine verdünntere Lösung, so treten zwar die gelösten Moleküle auch in die obere Schicht ein, bis nach einiger Zeit die Koncentration in dem ganzen Gefässe die gleiche ist. Die Ursache aber, dass dies sehr viel langsamer geschieht als beim Uebertritt eines Gases in einen verdünnten Raum, ist durch die grösseren Reibungswiderstände gegeben, und es gelingt unter Umständen, letztere aus der Diffusionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Ist die gelöste Substanz nun ein Elektrolyt, so haben die dissociirten Ionen erstens elektrische Ladung, zweitens haben Anion und Kation verschiedene Geschwindigkeiten. Das schnellere Ion wird daher voraneilen und dadurch eine Spannungsdifferenz zwischen der dichteren und dünneren Schicht herstellen. Wir bezeichnen mit u und v die Geschwindigkeiten von Kation und Anion, mit p_1 den osmotischen Druck der Kationen in der koncentrirten Lösung, mit p_2 den Druck der Anionen in der verdünnten Lösung. Nun hat Kohlrausch gemessen, dass die Elektricitätsmenge 1 an Silber 0,01118 g abscheidet, d. h. $\frac{0{,}01118}{108}$ g Aequivalente; oder zur Abscheidung eines Gramm Wasserstoff sind 96540 Coulomb nothwendig. Ist dies Gramm Molekül in dem Volumen V vorhanden, so wird, wenn dasselbe vom Druck p_1 auf p_2 sinkt, die Arbeit $= \int_{p_1}^{p_2} V \cdot dp$ frei. An dem Transport der 96540 Coulomb sind $\frac{u}{u+v}$ Kationen und $\frac{u}{u+v}$ Anionen in entgegengesetzter Rich-

188) Zeitschr. für phys. Chemie 2, p. 613. 1888 u. 4, p. 129. 1889.

tung betheiligt. Da nun (§ 54) $p \cdot V = R \cdot T$ ist, so ist die Arbeit für die Kationen

$$A_k = \frac{u}{u+v} \int_{p_1}^{p_2} V \cdot dp = \frac{u}{u+v} R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Ebenso ist die Arbeit, welche für die Anionen zu leisten ist; $A_a = \frac{v}{u+v} R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$; also ist die disponibele Energie dieser Verbindung gleich der Differenz

$$= \frac{u-v}{u+v} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = E.$$

Diese Energie kann also in elektrische umgewandelt werden, sei die Spannungsdifferenz $= \varepsilon$, so ist $96540 \cdot \varepsilon = E$. Für 2 einwerthige Ionen ist $R = 2$ g cal., wo g cal. diejenige Wärmemenge ist, welche einem Gramm Wasser zugeführt werden muss, um seine Temperatur innerhalb der Grenzen 15^0 bis 17^0 Celsius um 1^0 zu erhöhen. Zum Umrechnen in absolute Einheiten ist zu beachten, dass 2 g cal. $= 2 \cdot 4{,}18 \cdot 10^7$; 1 Coulomb $= 10^{-1}$, 1 Volt $= 10^8$ C·G·S Einheiten und $\ln = \frac{1}{0{,}4343} \log$ ist. Auf diese Weise ist es möglich, E zu berechnen; die Formel zeigt, dass E nur abhängt von der Differenz der osmotischen Drucke. Stellt man also 2 Ketten her, bei welchen die Lösungen der einen alle n mal koncentrirter sind, als die der andern, so sind die Spannungsunterschiede gleich gross, das ist das Princip der Superposition. Mit dessen Hülfe gelang es Nernst, die Rechnung experimentell zu prüfen. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems lieferte Plank [189]).

60. Um die Verhältnisse an einer Elektrode zu studiren, nehmen wir zunächst an, dass ein Metall in die Lösung eines seiner Salze tauche. Hier geht das Metall bei der Elektricitätsbewegung in den Zustand der Lösung oder bei entgegengesetzter aus der Lösung zum festen Metall. Im ersteren Falle muss der osmotische Druck überwunden werden. Wendet man für diesen Vorgang die van't Hoff'sche Theorie an und behandelt den Uebergang gerade so wie den Verdampfungsvorgang einer Flüssigkeit, so ist daran zu erinnern, dass die Verdampfung aufhört, wenn der Druck des Gases gleich der Dampftension des betreffenden Körpers ist. Es wird demnach auch für das Metall in der Lösung eine

[189]) Wiedem. Annal. Bd. 39, p. 161. 1890 u. Bd. 40, p. 561. 1891.

Lösungstension vorhanden sein, welche die Ursache ist für jenen Uebergang von Metallionen in die Lösung; derselbe sei P. In der Lösung habe das gelöste Metall den osmotischen Druck p, dann sind drei Fälle möglich: 1) $P > p$, 2) $P = p$, 3) $P < p$.

1) Entsprechend dem Ueberdruck gehen + Metallionen in die Lösung und häufen sich an der Oberfläche, auf der Metallplatte wird durch den Fortgang der + Ionen — Elektricität frei, es entsteht so eine Doppelschicht nach Helmholtz'scher[140]) Art; dadurch ist ein Druck gegeben, welcher der Lösungstension entgegengesetzt ist und die weitere Wirkung aufhebt, bis die freien Elektricitäten durch einen Schliessungsbogen abgeleitet werden.

2) Es entsteht kein Strom.

3) Metallionen gehen aus der Lösung auf das Metall über und bilden dort eine positive Belegung aus; dieser steht die negative der Lösung gegenüber, die Doppelschicht hat also entgegengesetzte Wirkung wie im Fall 1), die Stromrichtung ist die entgegengesetzte wie im Fall 1. Ist $p = o$, so besteht nur P, d. h. die Metalle haben in reinem Wasser die Möglichkeit, sich etwas zu lösen, ein Ergebniss, welches zu verschiedenen Beobachtungen von Kohlrausch und Warburg gut passt. Durch eine ganz analoge Betrachtung wie im vorigen Paragraphen erhält man auch hier $E = \alpha \cdot T \cdot \left(\ln \frac{P}{p} - 1\right)$[141]); wo α eine Konstante ist, die von der Wahl der Einheiten abhängt; wählt man Volt, so ist $\alpha = 0{,}0002$, und für dekadische Logarithmen ist für 1 der Modul m zu setzen. In Koncentrationsketten hat man drei Spannungsdifferenzen: Metall — koncentr. Lösung, koncentr. Lösung — verdünnte Lösung, verdünnte Lösung — Metall; wir wollen diese E mit Indices unterscheiden und schreiben:

$$E_{'} = 0{,}0002 \cdot T \cdot \left(\log \frac{P}{p_1} - m\right); \quad E_{''} = 0{,}0002 \cdot T \cdot \frac{u - v}{u + v} \cdot \log \frac{p_1}{p_2};$$

$$E_{'''} = - 0{,}0002 \cdot T \cdot \left(\log \frac{P}{p_2} - m\right);$$

$$E_{''} + E_{'''} = - 0{,}0002 \cdot T \cdot \log \frac{p_1}{p_2}.$$

$$E = E_{'} + E_{''} + E_{'''} = 0{,}0002 \cdot T \frac{2v}{u + v} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

---

[140]) Wiedem. Annal. Bd. 7, p. 337. 1879 u. Bd. 16, p. 30. 1882.
[141]) Ostwald, Allgem. Chemie II, p. 851. 1893.

Sind statt einwerthiger Ionen mehrwerthige Ionen vorhanden, und bezeichnet n die Valenz des Kations, n' die des Anions, so geht die Formel über in

$$E = 0{,}0002 \cdot T \cdot \frac{n + n'}{n \cdot n'} \cdot \frac{v}{u + v} \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Sobald die Koncentration in beiden Lösungen gleich geworden ist, ist die osmotische Energie verbraucht, und der Strom hört auf.

Zur Behandlung der Volta'schen Elemente mit 2 Metallen A und B und 2 Elektrolyten a und b hätte man vier Spannungsdifferenzen zu unterscheiden: A—a, a—b, b—B, B—A, bezeichnet mit E_I, E_{II}, E_{III}, E_{IV}. Macht man die Versuche mit Lösungen aequimolekularer Koncentration, so ist E_{II} nahezu = 0, nach Messungen von Nernst einige Millivolt. Wendet man Metalle gleicher Valenz n an, so ist $E_I = \frac{0{,}0002}{n} \cdot T \cdot \left(\log \frac{P_1}{p_1} - m\right)$;

$$E_{III} = \frac{-0{,}0002}{n} \cdot T \cdot \left(\log \frac{P_2}{p_2} - m\right) \text{ also}$$

$$E = E_I + E_{III} + E_{IV} = \frac{0{,}0002}{n} \cdot T \cdot \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2}\right). \text{ Volt} + E_{IV}.$$

Dies E_{IV} wurde früher als Kontaktkraft bei der Berührung der Metalle mehr oder weniger allein als die Ursache der elektromotorischen Kraft angesehen. Durch die Wiederholung der Versuche von W. Thomson, welche den Zweck hatten, die Kontaktkraft nachzuweisen, welche Brown[142]) unter verschiedenen Bedingungen anstellte, ist nachgewiesen, dass die Luft, resp. die feuchte Luft zur Erzeugung eines bei der Berührung zweier Metalle beobachteten Spannungsunterschiedes mitgewirkt habe. Schon vorher hatte Edlund[143]) unter Benutzung des Peltier-Effekts nachgewiesen, dass die Spannungsunterschiede bei Berührung der Metalle äusserst gering sind. Berechnet man seine Resultate mit Hülfe der kalorimetrischen Messungen von Le Roux[144]), so ergibt sich für Cu — Sb = — 0,006 V; Cu — Fe = — 0,0031 V; Cu — Cd = — 0,00061 V; Cu — Zn = — 0,00044 V; Cu — Bi = + 0,024 V. Das sind Resultate, welche es berechtigt erscheinen

---

[142]) Phil. Mag. 6, p. 142. 1878; 7, p. 108. 1879; 11, p. 212. 1881.
[143]) Pogg. Annal. Bd. 137, p. 474. 1869; Bd. 140, p. 435. 1870.
[144]) Zeitschr. für phys. Chemie Bd. 10, p. 387. 1892.

lassen, E_{IV} in unserer Formel nicht zu berücksichtigen und demgemäss zu schreiben

$$E = \frac{0{,}0002}{n} \cdot T \cdot \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2}\right) \text{Volt.}$$

Sind die Lösungen äquimolekular, so wird die Spannung des Elementes also im Wesentlichen nur von P_1 und P_2 abhängen, und der Process in dem Element besteht darin, dass das Metall mit der höheren Lösungstension seine Atome als Ionen an die benachbarte Lösung abgibt, während die Kationen des zweiten Elektrolyts sich am zweiten Metall niederschlagen. Nimmt man z. B. die Daniell'sche Kette, so bleibt ihre elektromotorische Kraft 1,114 V dieselbe, wenn das Verhältniss der Koncentrationen der beiden Lösungen $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ gleich bleibt, aber wenn es auch verschieden ist, beträgt der Unterschied nur wenig. Bei Aenderung um das 1000fache wird die elektromotorische Kraft sich nur um 0,087 V ändern. Abnorme elektromotorische Kräfte erklären sich der Theorie entsprechend entweder durch Schwerlöslichkeit der Salze oder durch abnorme chemische Reaktionen der Metalle in den Lösungen. Dass die Reduktion an der Kathode und die Oxydation an der Anode das Wesentliche sind, hat Ostwald besonders an den Oxydations- und Reduktionsketten gezeigt, deren Gesetze zuerst von Bancroft[145]) untersucht sind.

61. Nach diesen Resultaten der Theorie wird für die Beurtheilung einer Kette hinfort nicht mehr die Kenntniss der früheren Kontaktspannungen, wie sie in den Spannungsreihen geboten wurden, von Bedeutung sein, sondern vielmehr die Spannung zwischen Elektrode und Elektrolyt, denn dieser Spannungsunterschied hängt ab von der Lösungstension und dem osmotischen Gegendruck und bestimmt im Wesentlichen die Wirksamkeit des Elementes. Diese Spannungsdifferenzen zu messen, gestattet am besten die von Ostwald[146]) gegebene Methode, welche aus der Theorie von v. Helmholtz[147]) und den Untersuchungen Lippmann's über Oberflächenspannung und elektrische Spannungsdifferenz[148]) hervorgegangen und von Paschen[149]) verbessert

[145]) Zeitschr. für phys. Chemie Bd. 14, p. 193. 1894.
[146]) Phil. Mag. 22, p. 70. 1886.
[147]) Wiedem. Annal. Bd. 7, p. 337. 1879 und Berl. Ber. Nov. 1881.
[148]) Comp. rend. 95, p. 686. 1882.
[149]) Wiedem. Annal. Bd. 41, p. 42. 1890.

worden ist. Nach ihm und andern Forschern ergaben sich folgende Werthe:

$Hg - Hg_2SO_4 = -0{,}99$ V
$Zn - ZnSO_4 = +0{,}521$ V (Bei 80 % Dissociation)
$Cu - CuSO_4 = -0{,}582$ V („ „ „)
$Ag_2 - Ag_2SO_4 = -1{,}024$ V („ „ „)
Pb — Pb acetat $= -0{,}089$ V
$Cd - CdSO_4 = +0{,}158$ V
$Mg - MgSO_4 = +1{,}243$ V
$Fe - FeSO_4 = +0{,}078$ V

Hieraus kann man die Lösungstension der Metalle bestimmen und findet dann eine Reihe Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Pb, H, Cu, Hg, Ag. Das würde die wahre Spannungsreihe darstellen[150]).

62. Wenn ein Element von einem Strom erst in der einen, dann vom gleichen Strom in der anderen Richtung durchlaufen wird, so kann entweder der frühere Zustand wieder hergestellt sein, wie beim Daniel'schen Element, oder er ist nicht wieder hergestellt, wie bei der Volta'schen Säule; erstere Elemente nennt man umkehrbare, letztere nicht umkehrbare. Im ersten Falle ist die während des Kreisprocesses entwickelte Wärmemenge und die äussere geleistete Arbeit $= 0$, im zweiten hat der Transport der Elektricität eine Gegenkraft erzeugt, es ist Polarisation eingetreten. Soll ein Element umkehrbar sein, so müssen die Vorgänge an den Elektroden reversibel sein, derart sind Metalle in Lösungen ihrer Salze reversibel. Leistet ein reversibeles Element von der elektromotorischen Kraft E bei der Temperatur T die äussere Arbeit π, so ist im Element ein bestimmter chemischer Process vor sich gegangen; dessen Wärmetönung sei g, dann ist die Wärmeentwicklung im Elemente $= g - \pi$. Erhöht man die Temperatur auf $T + dT$, wodurch die elektromotorische Kraft $= E + dE$ werde, und macht den chemischen Umsatz im Element durch die hindurchgeschickte Elektricitätsmenge 1 wieder rückgängig, wobei es des Arbeitsaufwandes $E + dE$ bedarf und eine Wärmeabsorption $g + dg - \pi - d\pi$ stattfindet, so ist nach Abkühlung auf die Temperatur T das Element wieder wie vorher. Nun ist von aussen geleistet $d\pi$ und gleichzeitig die Wärmemenge $\pi - g$ auf die Temperatur $T + dT$ gebracht, d. h. es muss sein

$$d\pi = (\pi - g)\frac{dT}{T}, \text{ oder } \pi - g = T\frac{d\pi}{dT}.$$

[150]) Ostwald, Allg. Chemie II[1], p. 948 u. Lüpke, Grundzüge p. 116. 1895.

Nimmt also die elektromotorische Kraft mit der Temperatur zu, so ist $\pi > g$, im andern Falle ist $\pi < g$. Nach der früher als streng gültig angenommenen Thomson'schen Regel müsste stets $\pi = g$ sein, d. h. die Wärmetönung des chemischen Processes in dem Elemente wäre gleich seiner elektromotorischen Kraft. Dass das nicht so ist, hat Helmholtz[151]) abgeleitet, und Czapski[152]) und Jahn[153]) haben es experimentell bestätigt (cf. § 48). Geht nun eine Elektricitätsmenge von einer Elektrode zur Lösung oder umgekehrt, so sind, da es nur durch Ionen geschehen kann, zwei Dinge zu unterscheiden. Erstens wird zur Ueberwindung des dort bestehenden Spannungsunterschiedes elektrische Energie verbraucht, und zweitens muss eine entsprechende Ionenmenge gebildet werden, die hierzu nöthige Arbeit nennt Ostwald die Ionisirungswärme und berechnet sie wie an folgendem Beispiele klar wird. Wenn die positive Elektricitätsmenge $2\,\varepsilon_0$ aus der Kupferlösung an die Kathode tritt, so ist die elektrische Energie $2\,\varepsilon_0\,\pi$ erforderlich, wenn π die Spannungsdifferenz bedeutet $= 0{,}6$ V, das bedingt eine Abkühlung von 278 Cal. Thatsächlich wird beobachtet 101 Cal., folglich hat eine Wärmeentwicklung von 177 Cal. stattgefunden, bedingt durch den Uebergang der Kupferionen in metallisches Kupfer. Auf analoge Weise berechnet Ostwald die Ionisirungswärmen der andern Metalle, wobei sich herausstellt, dass Blei, Zinn und Wasserstoff sehr niedrige Werthe haben. In Bezug auf die weiteren Schlussfolgerungen verweise ich auf das ausführliche Werk von Ostwald.

B. Sekundäre Vorgänge im Element und der Zersetzungszelle.

63. Bisher haben wir nur die Zersetzung und Stromerzeugung als solche betrachtet, ohne auf andere dabei eintretende Nebenerscheinungen Rücksicht zu nehmen. Ich habe jedoch schon mehrfach angedeutet, dass in den meisten Fällen die einfache Zersetzung des Elektrolyten von anderen chemischen Processen, die nicht direkt der Stromesarbeit zugeschrieben werden können, wie zum Beispiel das Auftreten des Wasserstoffs an der negativen

[151]) Berl. Ber. p. 825. 1882.
[152]) Wiedem. Annal. Bd. 21, p. 209. 1884.
[153]) Wiedem. Annal. Bd. 26, p. 21 u. 491. 1886.

Elektrode, begleitet ist. Diese sekundären Processe können so stark auftreten, dass es äusserst schwer ist, die durch den Strom selbst bewirkte Zersetzung zu erkennen, wie man ja die Zersetzung des Wassers so lange Zeit als primäre Stromarbeit ansah, und erst allmählich zu der Ueberzeugung kommen konnte, dass das Wasser nicht der Träger des Stromes sei, also auch nicht das Zersetzungsobjekt sein könne, sondern die Säure oder die gelösten Salze. Diese sekundären Erscheinungen bedingen eine ganz besondere Sorgfalt bei derartigen Untersuchungen, besonders auch in Rechnungen, wo es sich darum handelt, etwa durch Berechnung der Wärmewerthe die elektromotorische Kraft zu bestimmen. Ist es daher schon im Allgemeinen nöthig, diesen sekundären Wirkungen des Stromes eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen, so interessiren sie uns speciell, weil gerade sie es sind, die zur Herstellung von Akkumulatoren führten.

a. Allgemeine Resultate.

64. Es beschäftigen uns zunächst jedoch nur solche sekundäre Erscheinungen, welche mit einer Erzeugung von elektromotorischer Gegenkraft verbunden sind. Diese umfassen alle die Erscheinungen, welche unter dem Namen Polarisation zusammengefasst worden sind. Es ist dazu also in erster Linie erforderlich, dass die Ionen nicht nur chemische Zersetzungen und Veränderungen in dem Elektrolyten, respektive Abscheidung neuer Elemente an den Elektroden veranlassen, sondern es ist nothwendig, dass die Ionen des Elektrolyts selbst oder die sekundär von ihnen aus der Lösung abgeschiedenen Elemente an den Elektroden einen gewissen Grad von Beständigkeit haben und dadurch dem elektrischen Charakter der Elektroden eine Gegenkraft gegenüberstellen. Es muss dies Beides betont werden, da eine Aenderung der elektromotorischen Kraft an den Elektroden naturgemäss bei jeder Elektrolyse auftreten muss. Es ist ja das Ion elektrisch entgegengesetzt dem Stoff, woraus die Elektrode besteht, wenn es sich um ein galvanisches Element handelt, respektive der Polarität der Elektrode, wenn es sich um eine Zersetzungszelle handelt. Daher wird in dem Augenblick, wo ein Ion sich an der Metallplatte abscheidet, diese Stelle nicht zersetzend auf die Theile des Elektrolyts wirken können; es muss das Ion erst entfernt sein, ehe das benachbarte Theilchen der Elektrode wieder wirken kann. Ferner muss bei jeder Elektro-

lyse durch die Koncentrationsveränderung eine Aenderung der elektromotorischen Kraft erfolgen, da nach dem Vorherigen in dem Verhalten der Elektrode gegen das Elektrolyt die wesentliche Ursache des Stromes erkannt war. Es ist daher klar, dass, sowie ein Element geschlossen ist, oder der Strom einer Zersetzungszelle geschlossen wird, eine Verminderung der elektromotorischen Kraft eintreten muss, respektive der Potentialdifferenz an den Elektrodenplatten. Wir werden dies als Uebergangswiderstand bezeichnen im Gegensatz zur Polarisation, während früher von einzelnen Physikern, ehe die Polarisation genau definirt war, der Name Uebergangswiderstand für beide Erscheinungen gebraucht wurde.

65. Es kann nun bei der Polarisation ein Zweifaches eintreten: entweder die Ionen oder durch die Ionen erzeugte sekundäre Zersetzungsprodukte lagern sich auf den Elektroden ab und überziehen dieselben mit einer entgegengesetzt elektrisch wirkenden Schicht, oder die Ionen reagiren auf die Elektroden selbst und verändern damit deren elektromotorische Stellung gegenüber dem Elektrolyten. Die erste Art kann nur bestehen in einer Abscheidung gasartiger oder fester Ueberzüge, doch sind beide von einem gewissen Grade der Beständigkeit, so dass nach Aufhören des sie erzeugenden, des primären, Stromes diese einen Polarisationsstrom in entgegengesetzter Richtung erzeugen. Diese Art der Stromerzeugung war die zuerst beobachtete.

66. Ich habe seiner Zeit schon angeführt, dass die erste Beobachtung der Polarisation von A. v. Humboldt gemacht wurde. Er beobachtete, wie in einem Element aus Zink-Wasser-Silber die Zinkplatte oxydirt wurde, und die Silberplatte sich mit einem Ueberzug von Wasserstoffbläschen bedeckte; wenn auch einzelne Wasserstoffblasen aufstiegen, blieben die meisten doch haften. Es war das Element dann eben polarisirt, nach gewisser Zeit hörte alle weitere Entwicklung auf, dann war die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation so gross, dass überhaupt keine Zersetzung durch den primären Strom mehr eintrat. Freilich ist Humboldt nicht zur Erkenntniss dieser Thatsache gekommen, wohl aber sein Nachfolger in dieser Richtung, der schon so oft genannte Ritter.

Schon in der Arbeit Ritter's[1]) aus dem Jahre 1799, also ein Jahr vor Veröffentlichung der Volta'schen Säule, in welcher

[1]) Gilb. Annal. II, 1799, p. 80.

Ritter die Zersetzung durch den Strom innerhalb der geschlossenen Kette behandelt, beobachtet er eine „Ermüdung" der Metalle in Hinsicht auf die Lebhaftigkeit der Zersetzung, und bald nachher sagte er: man müsse, wenn die Kette in ihrer Kraft nachliesse, die Elektrodenplatten herausnehmen und trocken abwischen, um das Element wieder thätig zu machen.

67. Der Erste, welcher diese elektromotorische Gegenkraft an den Elektroden sicher nachwies, war Gautherot[2]) durch zwei Experimente. Das erste stellt sich in folgenden Worten dar: „Man nimmt ein Paar galvanische Leiter von einem nicht oxydirbaren Körper, z. B. Gold- oder Platindrähte, und legt die einen Enden derselben an die Zunge, die anderen aber an die Pole einer ganz schwach wirkenden Säule. Wenn man nun bei dieser Berührung nichts von einer geschmackähnlichen Empfindung wahrnimmt, so wird eine solche Empfindung zum Vorschein kommen, sobald man die Drahtenden von den Polen wegnimmt und sie gegen einander selbst drückt, dabei aber die Enden an der Zunge unverändert in ihrer Lage lässt. Wiederholt man die abwechselnde Operation mehrmals hinter einander, so wird die Intensität des Geschmacks immer stärker." Dann änderte Gautherot den Versuch so ab, dass er die Platindrähte durch den Kork einer mit Salzwasser gefüllten Flasche steckte und die herausragenden Enden mit den Polen einer Säule in Verbindung setzte. „Schaltet man nach einiger Zeit die Säule aus und berührt beide herausragenden Platindrähte mit der Zunge, so wird man nicht nur den bekannten Geschmack empfinden, sondern sogar eine geringe Erschütterung, ja es zeigt sich selbst die Wasserzersetzung. Dabei ist diese Kraft durchaus nicht von geringer Dauer, man kann die eine Wirkung nach der anderen beobachten." Gautherot's Ansicht, dass dies nicht von einer statischen Ladung der Drähte bewirkt werde, ist richtig, aber die weitere Meinung, dass damit nachgewiesen sei, es bestehe ein materieller Unterschied zwischen Elektricität und Galvanismus, wie ihn die Schüler Galvani's, z. B. Aldini, lehrten, geht weit über das Beobachtete hinaus.

68. Sehr viel richtiger geht auch hier Ritter[3]) vor. Schon 1801 hatte er beobachtet, dass im Augenblick der Trennung der

---

[2]) Voigt's Magaz. f. d. neuesten Zustand der Naturkunde IV, p. 713 u. 832. 1802. cf. Sue. Histoire du Galvanisme II, p. 209.

[3]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturkunde VI, p. 104. 1803.

Volta'schen Batterie, wenn man sich selbst im Stromkreis befinde, die Gefühle und Empfindungen gerade umgekehrt würden. Es entstand ihm die Frage, ob dies allgemein für alle Körper der Kette gelte. Dadurch fand er, dass zwei Golddrähte, die eine Zeit lang als Elektroden in einem Wasserzersetzungsapparat gedient hatten, bei der Trennung von der Kette nach einer sehr kurzen Pause noch einen schwachen Gaserzeugungsprocess unterhielten, doch so, dass der Golddraht, an welchem sich ursprünglich Oxygen entwickelt hatte, jetzt Hydrogen gab und umgekehrt. Als Ritter zwei Wasserbehälter, in welche die Elektroden tauchten, durch einen Golddraht verband und nach einiger Zeit diesen Golddraht mit seinen Enden an die Zunge legte, konstatirte er auch hier die Umkehrung der Polarität. Von allen Körpern der Spannungsreihe scheinen ihm nur Zink, Zinn und Blei für derartige Versuche wenig oder gar nicht geeignet. Es kommt das daher, dass diese Metalle am leichtesten oxydirt werden und das gebildete Oxyd entweder gleich abfällt oder doch ein sehr schlechter Leiter ist. Von Interesse ist auch die Bemerkung Ritter's, dass die Metalldrähte durch häufige Wiederholung dieses Versuches hierzu passender werden. Darauf wurden bekanntlich Planté und dessen Nachfolger erst wieder aufmerksam. — Die Veränderung, welche mit den Drähten vor sich gegangen ist, hat jedoch keinen dauernden Bestand. Lässt man dieselben ungeschlossen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden liegen, so ist ihre ganze Wirksamkeit für den sekundären Strom verloren. Schliesst man sofort nach der Herausnahme, so liefern sie einen sehr schnell abfallenden Strom und scheinen sehr bald ganz erschöpft; doch genügt eine Ruhepause ausserhalb des Schliessungskreises, um von Neuem eine, wenn auch schwächere, sekundäre Wirkung zu ermöglichen.

69. Diese vorangegangenen Erfahrungen leiteten Ritter[4]) auf die Idee, Ladungssäulen zu bauen. Er nimmt 50 Kupferplatten von der Grösse eines Thalers und der Dicke eines Kartenblattes, die trennt er durch 49 kochsalznasse Pappen von zwei Quadratzoll Fläche, so dass die Säule mit Kupfer beginnt und Kupfer schliesst, also durch sich selbst nicht den geringsten Strom liefert. Das eine Ende dieser Säule A verbindet er mit dem +, das andere mit dem — Pol einer aus 100 Lagen

[4]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturkunde VI, p. 115. 1803.

Kupfer-Pappe-Zink bestehenden Volta'schen Säule und lässt den Strom 5 Minuten durch diese Säule A gehen. Schliesst man jetzt die Säule A, nach Trennung von der Volta'schen, schnell durch einen Eisendraht in sich selbst, so hat man die Funkenbildung wie bei einer Volta'schen Batterie, desgleichen die Verbrennung von Gold- und Silberschaum. Die chemische Wirkung der Säule gab Aufschluss über die Polarität. Das Ende von A, welches mit dem + Pol in Verbindung gewesen war, lieferte Oxygen, dasjenige, welches mit dem — Pol verbunden war, gab Hydrogen, so dass die Stromrichtung in der Säule A nach Trennung von der Volta'schen Batterie entgegengesetzt ist wie vor derselben.

So stark auch die anfänglichen Ladungen sind, so dass man alle Erscheinungen, welche an der Volta'schen Säule beobachtet werden, auch hier hervorrufen kann, so bald erstirbt doch die Wirkung in der geschlossenen Säule A. Auch hier zeigen sich die sogenannten „Erholungen" der Säule, indem sie nach einigen Minuten der Oeffnung von Neuem Strom liefert. Ueber die beobachtete langsame Entladung der Kette in ungeschlossenem Zustande bemerkt Ritter richtig, dass dieselbe nicht etwa durch einen Verlust der Spannung nach aussen hervorgerufen werde, sondern durch eine innere Entladung.

70. Von den weiteren Experimenten[5]) sind von Interesse nur diejenigen, welche Ritter zu der richtigen Bemerkung führten, dass zwei von einander unabhängige Säulen A von gleicher Plattenzahl, nach ihrer Ladung zusammengelegt, wohl die doppelte Spannung der einfachen Säule geben, aber dass die Stromstärke nicht die doppelte sei, sondern erheblich niedriger, so dass unter Umständen gar keine Stromvermehrung einträte. Noch wichtiger ist, dass Ritter den Einfluss der Vergrösserung der Oberfläche bei den Ladungssäulen richtig gefunden hat. Er sagt: Während bei einer Volta'schen Säule die Vergrösserung der Platten nur eine Verstärkung in Bezug auf Funkengeben und Verbrennungserscheinungen gibt, während dieselbe für chemische Wirkungen ganz unwirksam ist, wird durch die Vergrösserung der Platten bei der Ladungssäule eine allgemeine Erhöhung ihrer Wirksamkeit erreicht. Während jene Säulen aus zweiquadratzölligen Platten eine Wasserzersetzung überhaupt nicht gaben und nur geringe

[5]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturkunde VI, p. 182.

Funken, lieferte eine aus 64 Quadratzoll breiten Platten gebaute Säule, auf gleiche Weise geladen, zehn Minuten lang Gasentwickelung, die anfangs stark war und allmählich schwächer wurde, auch gab sie Funken von 10—12 Linien Länge. Hieran schliesst Ritter die Hoffnung, dass die von ihm erfundene Ladungssäule für die Berührungselektricität dieselbe Rolle spielen werde wie die Leydener Flasche für die Reibungselektricität, nämlich als Ansammlungs- und Verstärkungsapparat, da der weiteren Vergrösserung der Platten nichts im Wege stehe und durch Auswahl geeigneterer Platten, als es die Kupferplatten seien, man die Resultate noch verbessern könne. — Würde Ritter heute die Verwendung von Akkumulatoren mit grosser Oberfläche sehen, so würde seine Hoffnung zwar erfüllt sein. Dass aber mehr als 80 Jahre vergehen mussten, ehe die Lösung der von ihm gestellten Aufgabe gelingen konnte, liegt an der ganz auffallenden Nichtbeachtung der Ritter'schen Arbeiten durch seine Zeitgenossen und an der Mangelhaftigkeit seiner Erklärung.

Die Volta'sche Säule gibt nach ihm Elektricität an die Platten der Ladungssäule ab, und in demselben Maasse, wie die zwischenliegenden Pappscheiben schlecht leiten, wird von dieser Ladung auf den einzelnen Metallplatten Elektricität zurückgehalten; dabei sinkt die Spannung an den Polen der Volta'schen Säule allmählich bis zu einem bestimmten Grade. Sobald dies konstante Maass erreicht ist, ist die Ladung beendet, denn jetzt wird die von der Volta'schen Säule abgegebene Elektricitätsmenge durch die Ladungssäule einfach hindurch geleitet. So entsteht an den Seiten der Metallplatten abwechselnd eine positive und negative elektrische Ladung, die, sobald die Ladungssäule von der primären getrennt wird, durch die trennende Pappschicht hin anfängt, sich zu entladen in dem Maasse der Leitungsfähigkeit dieser Schicht; auf diese Weise erklärt sich auch die Selbstentladung bei offener Kette.

71. Nach Ritter ist das Ganze also ein Spannungszustand, wie er die Leitung überhaupt als eine fortschreitende molekulare Ladung auffasste. Volta[6]) war es, der diese Sache richtig stellte und zeigte, dass freilich die an einer Pappschicht liegenden Seiten der Kupferplatten entgegengesetzt elektrisch seien, aber nicht durch Ansammlung statischer Elektricität, sondern durch die Ablagerung der Zersetzungsprodukte des Wassers oder

[6]) Gilb. Annal. 19, p. 490. 1805.

der Flüssigkeitsschicht, welche die Metallplatten trenne. Solange nämlich der Strom der Volta'schen Säule durch die Ladungssäule geht und das Wasser der Pappscheiben zersetzt, solange bildet sich an der nach dem positiven Pol der primären Säule gerichteten Seite Sauerstoff, an der entgegengesetzten Wasserstoff, und diese Gase werden an den Platten gehalten, da ihrem Entweichen durch den Druck der Pappe an die Metallplatten grösserer Widerstand entgegensteht als in einem Zersetzungsgefäss. So entsteht eine Säule mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten (den Gasen) und einem Metalle, nach Art der von Davy gebauten, und die Entladung einer solchen Säule besteht in der allmählichen Wiedererzeugung des Wassers. Volta erklärt hier also zum ersten Male die „Gaspolarisation".

Später hat Ritter[7]) diese Anschauung auch adoptirt, er sagt: Die Seiten der Metallplatten haben eine Oxygenation und eine Hydrogenation erfahren, ohne dass die Metalle selbst eine äusserlich wahrnehmbare Veränderung zeigen. Aber die Enden eines Golddrahtes, die als positive oder negative Elektroden gebraucht wurden, verhalten sich elektrisch, wie zwei verschiedene Metalle der Spannungsreihe, nur mit dem Unterschiede, dass sie diesen Zustand nach kurzer Zeit wieder verlieren. Besonders zeigt sich diese Veränderung an dem negativen Pol. Während am positiven Pol nur Gold, Stahl, Platin und in geringerem Grade Silber, Eisen und Kupfer diese Veränderung der Polarität aufweisen, Blei, Zink und Zinn aber fast gar nicht, ist es für die negativen Elektroden ganz gleichgültig, aus welchem Metall sie bestehen; sie erfahren stets eine derartige Veränderung ihrer Oberfläche. — Es spielt deswegen auch das hydrogenisirte Metall in allen derartigen Untersuchungen die Hauptrolle, z. B. in der Brugnatelli's[8]). Dieser betont aber auch die Veränderungen, welche die + Elektrode erfährt; hier findet er ausser den Oxyden, die ja schon längst nachgewiesen waren, und die für die Zwecke der Polarisation keine Rolle spielen, wenn sie nicht elektromotorisch wirksam sind, die von ihm so bezeichneten Hydrate. Besonders instruktiv sind seine Versuche mit Silberelektroden. An dem negativen Draht fand er das schon bekannte schwarze „hydrogenisirte" Silber, am positiven aber zeigte sich

[7]) Allgem. Journal für Chemie Bd. III, p. 696.
[8]) Journ. de Phys. T. 62, p. 298.

eine grosse Menge brauner schwammiger Substanz, welche sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Reiben wieder als reines, weisses Silber darstellte, „es war also eine Verbindung von Silber mit Wasser", schliesst Brugnatelli daraus.

72. Bis zu diesem Punkt war die Erkenntniss bereits gediehen, als durch die Beobachtungen Erman's[9]) über die unipolare Leitung plötzlich die ganze Forschung in eine verkehrte Richtung kam und dadurch fast 20 Jahre aufgehalten wurde. Erman beobachtet an einem prismatischen Stücke recht trockener Seife (die geringste Feuchtigkeit hindert den Erfolg), dass dasselbe die Elektricität eines mit ihm durch einen Draht verbundenen Poles einer Voltaschen Kette völlig zur Erde ableitet, während der freie Pol das Maximum seiner Ladung erhält. Diese völlige Ableitung gilt für den positiven, wie für den negativen Pol. Wird jetzt aber die Kette durch die Seife geschlossen, indem die Poldrähte hineingesteckt werden, so bleiben beide Pole geladen, es scheint die Seife also Nichtleiter zu sein. Sie ist es jedoch nur für die positive Elektricität; die negative wird nämlich abgeleitet, wie sich ergibt, wenn in die Seife ausser den beiden Poldrähten seitwärts wieder der zur Erde gehende Draht gesteckt wird. In demselben Augenblick zeigt sich der negative völlig entladen, während der positive Pol das Maximum der Divergenz am Goldblattelektroskop hervorruft. Auch wenn man den Erddraht ganz nahe an den positiven Draht in die Seife steckt, bleibt die positive Elektricität hier ungeschwächt, während die negative völlig abgeleitet wird. Gerade so verhält sich trockner Eiweissstoff und die Flamme des Phosphors; darum nimmt Erman für diese Körper eine negativ unipolare Leitungsfähigkeit an. In neuerer Zeit ist solche unipolare Leitung besonders von Aluminium, welches, in eine Zersetzungszelle gesteckt, den positiven Strom nicht durchlässt, beobachtet (s. § 165 b).

Dem gegenüber gibt es eine Reihe von Körpern, wo dieselbe Ableitung für den positiven Pol statt hat, während der

---

[9]) Die Literatur über die unipolare Leitung stelle ich hier zusammen: Erman: Gilb. Annal. 22, p. 14. 1806; ib. 28, p. 310. 1808; Prechtl: Gilb. Annal. 35, p. 97. 1810; Brande: Gilb. Annal. 52, p. 383. 1816; Configliachi und Brugnatelli: Gehlen's Journ. 8, p. 319, spec. p. 342; Pohl: Process der galv. Kette p. 230; Pfaff: Kastn. Arch. 11, p. 394; Biot: Bullet. des sciences 1816, p. 103; Becquerel: Pogg. Annal. 11, p. 437.

negative isolirt zu bleiben scheint. Dahin gehören die Flammen, in welchen Wasserstoff verbrennt, also die von Alkohol, von Fetten und ätherischen Oelen, von Wachs, Kampfer, Harz und Wasserstoff selbst. Diese werden daher als positiv unipolare Leiter zusammengefasst.

73. Auch als man sich von der unipolaren Leitung frei machte, hat man doch nicht das Richtige getroffen, indem man glaubte, diese Erscheinungen durch die Annahme eines ganz besonderen Uebergangswiderstands erklären zu können, der sich beim Uebergang der Elektricität von einem Körper in den andern geltend mache, und der für die verschiedenen Körper verschieden, aber auch bei denselben Körpern für positive und negative Elektricität nicht gleich gross sei. Dieser Uebergangswiderstand hat lange Zeit die Untersuchungen über Polarisation beherrscht, und noch bis in die neueste Zeit spukt er in sehr vielen Lehrbüchern als ein geheimnissvolles Etwas, was zu erklären nicht möglich ist. Schon Ritter und Davy hatten darauf aufmerksam gemacht, dass die Oxyde an der positiven Elektrode ausnahmslos schlechte Leiter der Elektricität seien, und dass daher der Strom geschwächt werde. Es war ferner von beiden schon auf die Koncentrationsänderung an den Elektroden aufmerksam gemacht; auch dies musste eine Widerstandsänderung bedingen. Aber dies alles meinen die Anhänger der Lehre vom Uebergangswiderstand nicht; sie fassen denselben als einen durch die Eigenschaft der Elektricität und ihr Verhältniss zu den materiellen Körpern bedingten Widerstand auf, den die Elektricität einem derartigen Uebergange entgegensetzte.

Wenn wirklich beim Uebergange der Elektricität von einem Metall, z. B. Kupfer, in eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, ein besonderer Uebergangswiderstand zu überwinden wäre, so könnte dieser doch nur als eine Kraft wirken, die entweder die Elektricität vom Wasser fortstiesse, oder die Elektricität zum Kupfer hinzöge; es ist ganz gleich, ob man diese Kraft als einfache oder als Resultante aus mehreren auffasst, der Effekt bliebe stets derselbe. Diese selbige Kraft müsste ja auch wirken, wenn Kupfer und Wasser ausserhalb der Kette sich berühren. In der That wirkt da eine solche Kraft, die Spannungsdifferenz oder die elektromotorische Kraft, welche wir bei der Erklärung des Stromes schon lange benutzten. Das heisst aber dann nichts Anderes als: der Uebergangswiderstand stellt sich als elektromotorische Gegenkraft

heraus; dann fehlt ihm aber die Berechtigung, als etwas Besonderes behandelt zu werden.

Diese Ueberlegung zeigt zwar, dass der Uebergangswiderstand als solcher nicht existiren kann, trotzdem sind ihm zahlreiche Untersuchungen gewidmet. Die ersten Beobachtungen wurden von Marianini[10]) gemacht, indem er durch Einfügen von „Zwischenplatten" in die Flüssigkeitszellen der Kette eine sehr merkliche Abnahme der Stromstärke wahrnahm. Diese Zwischenplatten sind aus beliebigem Metall einzeln in die Flüssigkeit eingesenkt, so dass der Strom durch sie hindurch muss. Je grösser die Anzahl der Platten, desto grösser die Schwächung der Stromstärke. Marianini wollte dies durch den Uebergangswiderstand erklären und fasste ihn als eine Art Reflexion auf. Selbst wenn man den Strom als eine Fortpflanzung von Schwingungen ansieht, würde diese Reflexion doch auf Schwierigkeiten stossen wegen der dann nothwendig eintretenden Bedeutung der Neigungswinkel der Platten gegen die Stromrichtung. Ein Einfluss der Neigung ist aber nicht beobachtet worden.

Fechner erklärt diese Schwächung als die Folge eines Ladungsphänomens. Die beiden Seiten der Zwischenplatten sind entgegengesetzt geladen durch die Ionen, so dass die Schwächung des Stromes durch diese Polarisation erklärt wird. Aber Fechner nimmt an, dass zur Erzeugung dieser Polarisation eine gewisse Zeit gehört, die Schwächung durch Zwischenplatten sich also nicht gleich vollziehen kann. Nun fand er eine solche Schwächung aber bereits in der ersten Sekunde des Stromschlusses, wenn auch nur gering. Das macht es ihm wahrscheinlich, dass doch ein, wenn auch nur geringer, Uebergangswiderstand existire, der freilich dann durchaus nicht die Bedeutung habe, wie Marianini und de la Rive meinten. Ja, er sagt: „Es ist denkbar, dass dieser Wider-

[10]) Schweig. Journ. 49, p. 300 u. 452. 1827. Die übrige Literatur für den Uebergangswiderstand stelle ich hier zusammen; Marianini: Saggio di esperienze elettrom. Venedig 1825, spec. pp. 44, 66, 114, 118, 148, 200 etc.; de la Rive: Ann. de Phys. et de Chim. 28, p. 190; 37, p. 225 ff., spec. p. 256; Nobili: Schweig. Journ. 53, p. 445; Davy: Schweig. Journ. 52, p. 60; Seebeck: Abhandl. d. Berl. Akad. 1820/21, p. 309; Schweigger: i. s. Journ. 31, p. 1; Fechner: Biot's Lehrbuch der Physik, deutsche Bearb. von Fechner, 2. Auflage, III, p. 180 ff., pp. 224, 250 etc.; Schweig. Journ. 60, p. 17; Maassbestimmung der galvanischen Kette pp. 34, 236; Matteucci: Annal. de Chim. et de Phys. 63, p. 256; 66, p. 277; Faraday: Exper. research. Ser. 8, No. 1008; Poggendorff: s. Annal. Bd. 52, p. 497; 61, p. 586.

stand ursprünglich gar nicht besteht und erst durch die Zersetzung, die chemische Aktion, erzeugt wird." Wenn also auch nach Fechner die Existenz eines solchen specifischen Uebergangswiderstandes nicht behauptet werden kann, will er doch unter dem Namen Uebergangswiderstand die Gesammtheit der Erscheinungen zusammenfassen, welche eine derartige Schwächung des Stromes durch die Berührung fester und flüssiger Leiter bedingen.

In seinen Maassbestimmungen hat Fechner nun eine grosse Anzahl von Messungen über diesen Uebergangswiderstand ausgeführt und findet, „dass derselbe im umgekehrten Verhältniss der erregenden Oberfläche steht; er nimmt im Verfolge der Wirkungsabnahme der primären Kette immer mehr zu; er nimmt ab mit der Quantität Säure, die man der Flüssigkeit zusetzt. Zu Anfang der Schliessung ist der Uebergangswiderstand gleich für die positive und negative Elektrode, später ist er grösser für die negative. Die Uebergangswiderstände für die einzelnen Platten addiren sich zum Gesammtübergangswiderstande. Für geringe Widerstände im Schliessungskreise ist der Uebergangswiderstand konstant, bei Vergrösserung des Widerstandes nimmt jener aber ab. Bei verschiedenen Grössen der Elektroden ist der Uebergangswiderstand grösser, wenn die positive Platte grösser ist". Es stellt sich dasselbe Resultat auch für die Wirkung eines Elementes heraus, ohne dass ein elektrolytischer Apparat eingeschaltet wäre. Unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes würde man nach Fechner also schreiben müssen:

$$I = \frac{E}{d + lc + w},$$

wo I die Stromintensität, E die elektromotorische Kraft, d der Leitungswiderstand des Elements, lc der der äusseren Leitung, w der Uebergangswiderstand ist. Ich bemerke jedoch nochmals, dass Fechner auch ausdrücklich anerkennt, dass alle diese Erscheinungen durch die Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft, die sich ja auch als Widerstand betrachten lasse[11]), erklärt werden könnten, wenn er eine solche Erklärung auch zunächst nicht für richtig hält.

Fechner ist dementsprechend auch geneigt, die unipolare Leitung Erman's durch diesen Uebergangswiderstand zu erklären. Es wäre demnach bei der Seife z. B. der Uebergangswiderstand

[11]) Lehrbuch der Physik III, p. 92.

für positive Elektricität grösser von Metall zur Seife als von der Seife zum Metall, für die negative aber grösser von der Seife zum Metall als umgekehrt. Woher das freilich kommen soll, wird, wie überhaupt beim Uebergangswiderstand, so auch hier, wohlweislich verschwiegen. Configliachi und Brugnatelli[12]) nehmen freilich statt dessen eine elektromotorische Kraft, nämlich eine Spannung von geeigneter Grösse zwischen Metall und Seife, an, allein sie lassen diese elektromotorische Kraft nicht durch die Polarisation entstehen.

Es fehlte nun nicht an Untersuchungen, die gerade bei der Seife und überhaupt bei der unipolaren Leitung die richtige Erklärung an die Hand gaben. Da war z. B. die Beobachtung von Prechtl[13]), dass, wenn man die trockenen Enden der Polardrähte in die isolirte Seife bringt, sie nach kurzer Zeit wieder aus derselben herausnimmt und sie auf alkalisch reagirendem Papier abwischt, immer das negative Ende eine alkalische Färbung, das positive keine Färbung gibt. Oder auch die Beobachtung Pfaff's[14]), dass, wenn man 2 Säulen so schichtet, dass in der ersten Zink, feuchte Pappe, trockene Seife, Kupfer etc., in der zweiten Zink, Seife, feuchte Pappe, Kupfer etc. die Reihenfolge ist, die erste einen dauernden Strom liefert, während die zweite unwirksam bleibt.

74. Diese und eigene Versuche führten Ohm[15]) zur richtigen Erklärung dieser Erscheinungen und zur Beseitigung des Uebergangswiderstandes. Ohm zeigt zunächst durch Messung am Elektrometer, dass die Ursache der unipolaren Eigenschaft der Seife nicht in dieser selbst liegt, sondern dass der unipolare Charakter erst erzeugt wird durch den Strom. Ein Stück Seife, welches von dem Strom einmal durchlaufen ist, erscheint negativ unipolar, wird es jetzt umgekehrt, so dass der negative Draht an die Stelle des positiven tritt und umgekehrt, so scheint es positiv unipolar zu sein, bis durch die Einwirkung des Stromes wieder der negativ unipolare Charakter hergestellt ist. Da nun eine Spannungsdifferenz zwischen Metalldraht und Seife nicht besteht, kann der Grund nur in einer Zersetzung der Seife gefunden werden. Da am negativen Draht die Bildung des Alkali nachgewiesen ist, so wird sich am positiven Fettsäure ausscheiden. Die nicht-

[12]) Gehlen's Journ. 8, p. 319.
[13]) Gilb. Annal. 35, p. 99. 1810.
[14]) Kastner's Archiv 11, p. 291. 1827.
[15]) Schweig. Journ. 59, p. 385; 60, p. 32. 1830.

leitende Eigenschaft der Fettsäure ist daher die Ursache, dass der Strom so sehr geschwächt wird, dass die Seife unipolar erscheint. Ist der Strom so schwach, dass eine Zersetzung nicht stattfindet, wie bei dem von einer trockenen Säule, so erscheint die Seife nicht unipolar, ebensowenig, wenn der übrige Widerstand im Schliessungskreise so gross ist, dass der Widerstand der Fettsäure dagegen verschwindet.

Bei dem Suchen nach unipolaren Substanzen, bei welchen jene Bildung am positiven Pol leicht nachweisbar sein sollte, fand Ohm die koncentrirte Schwefelsäure, in welche er Elektroden aus Zink, Kupfer, Silber, Zinn, Messing, Gold, Blei, Platin etc. brachte. Woraus die negative Elektrode besteht, ist gleichgültig. Ist die positive Elektrode Zink, Kupfer, Messing oder Silber, so erscheint die Säure negativ unipolar; bei Blei oder Zinn zeigt sich das selten und schwach, bei Gold oder Platin nie. Die Ursache war hier leicht auffindbar. An der positiven Elektrode bildete sich schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd etc. Diese Salze aber sind sehr schlechte Leiter für Elektricität, daher scheint die koncentrirte Säure dann unipolar zu sein. Verdünnt man sie, oder taucht man die Elektroden in Wasser, worin die Salze leicht löslich sind, so verschwindet die Unipolarität.

Nahm Ohm nun Gold- oder Platinelektroden, so zeigte sich ebenfalls eine Stromschwächung. Diese rührte her von der Bildung von „Spannungsschichten" auf den Elektroden, so dass die positive Elektrode mit einer negativen Schicht, die negative mit einer positiven Schicht bedeckt war, die der ursprünglichen Stromrichtung entgegenwirkten. Ohm nennt diesen Vorgang desshalb die Bildung einer „Gegenspannung". Diese Gegenspannung bewirkt eine elektromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung wie die ursprüngliche Kette und kann so stark werden, dass das Resultat beider Kräfte ein verschwindend kleiner Strom wird. Ohm beseitigt auf diese Weise die ganze Theorie des Uebergangswiderstandes[16]); trotzdem hat der Uebergangswiderstand noch manchen Vertheidiger gefunden.

---

[16]) Ohm: Schweigger's Journ. 63, p. 385; 64, p. 20, 133, 257. Dagegen Fechner: Schweigg. Journ. 67, p. 127. Vergleiche ferner: Vorsselmann de Heer: Bulletin des sciences phys. etc. en Néerlande 1839, Liv. V, 1840, Liv. II; Schönbein: Pogg. Annal. 47, p. 101; Henrici: ib. 47, p. 431, Bd. 46, p. 585; Lenz: ib. 47, p. 584 (damals noch Anhänger des Uebergangswiderstandes).

Poggendorff[17]) glaubte in den Wechselströmen, welche eine Saxton'sche magnet-elektrische Maschine liefert, eine Stromquelle zu haben, bei welcher Polarisation nicht stattfinden könnte. Die Dauer eines einzelnen Stromes war etwa $^1/_{15}$ Sekunde, und Poggendorff meint, dass dann eine Polarisation nicht stattfinde, da eine Zersetzung durch einen solchen Strom nicht nachweisbar war. Poggendorff beobachtete in der Weise, dass dieser Strom durch einen Trog mit verdünnter Schwefelsäure geschickt wurde, in welche eine Zwischenplatte gesenkt werden konnte. Die Stromstärke wurde durch die Erwärmung eines Neusilberdrahtes in einem Luftthermometer gemessen. Zeigte sich nun bei Einfügen der Zwischenplatte eine Stromschwächung, so glaubte Poggendorff dadurch die Existenz eines Uebergangswiderstandes nachgewiesen zu haben. Allein schon Henrici (l. c.) hatte gezeigt, dass die Polarisation nicht erst dann eintrete, wenn die Zersetzung sichtbar oder chemisch nachweisbar sei. Schon ohne dass eines dieser beiden Erkennungszeichen eintritt, zeigen Platten, die schwach polarisirt sind, am Galvanometer Strom. Es ist bei der Poggendorff'schen Methode auch nicht einmal nöthig, dass die Platten nach einer längeren Dauer des Versuches bei einer Prüfung am Galvanometer Strom anzeigen. Denn die Polarisation, welche der erste Stromimpuls hervorgerufen, wird der zweite Stromimpuls zerstören. Aber gerade dies Hervorrufen der Polarisation und die unmittelbar nachfolgende Aufhebung derselben ist es, welche die Stromschwächung dann bedingt. Also konnten Poggendorff's Versuche thatsächlich nichts für den Uebergangswiderstand beweisen. Später ist von F. Kohlrausch[18]), Tollinger[19]) und Wietlisbach[20]) in der That gezeigt, dass auch bei diesen alternirenden Strömen Polarisation eintritt, und wie gross sie ist. Kohlrausch arbeitete mit einem Induktionsapparat und dem Dynamometer, später mit dem Telephon in Brückenschaltung. In letzterem Falle wird, wenn gar keine Polarisation stattfindet, das Telephon wirklich zum Schweigen gebracht werden können, indem der Widerstand der Flüssigkeitsschicht für beide Stromrichtungen gleich wird; sobald aber eine Polarisation eintritt, ist

[17]) Poggendorff: Pogg. Annalen 50, p. 261; 62, p. 497.

[18]) Pogg. Annal. Jubelband 1874, p. 290; Pogg. Annal. 154, p. 1; Wiedem. Annal. 6, p. 1; 11, p. 653.

[19]) Wiedem. Annal. 1, p. 510. 1877.

[20]) Berl. Monatsber. 1879, p. 278.

die Stromstärke für die entgegengesetzten Richtungen verschieden; es wird der Stromwechsel sich dann also im Telephon vernehmbar machen. Diese Methode von Kohlrausch hat sich heute als die zur Widerstandsbestimmung von Elektrolyten brauchbarste allgemein eingebürgert (cf. § 50).

75. Doch schon vor diesen Nachweisungen war der Uebergangswiderstand durch Lenz[21]) beseitigt. Selbst ursprünglich Anhänger dieser Theorie, stellte Lenz Versuche an, welche die Rolle, die Polarisation und Uebergangswiderstand spielen, feststellen sollten. Dass nämlich auch bei ganz momentanen Strömen doch Polarisation auftrete, hatte Vorsselmann de Heer (l. c.) bereits gezeigt. Lenz schliesst ein Element, welches konstanten Strom liefert, durch einen nur metallischen Leiter, in welchen ein Widerstandssatz eingeschaltet ist, und misst die Stromstärke an der Tangentenbussole. Wenn diese den Ablenkungswinkel α zeigt, sei der Rheostatenwiderstand = a, dann ist die Stromstärke

$$J = \frac{E}{w + a},$$

wenn E die elektromotorische Kraft, w den in Element und Leitung vorhandenen Widerstand mit Ausnahme des Rheostatenwiderstandes bezeichnet. Jetzt wird eine Flüssigkeitsschicht von der Länge d und dem specifischen Leitungswiderstand λ für die Längeneinheit eingeschaltet. Die elektromotorische Kraft der Polarisation sei p, dann ist jetzt, wenn der Ausschlag an der Tangentenbussole wieder = α sein soll, der Rheostatenwiderstand a^1 nothwendig. Dann ist

$$J = \frac{E - p}{w + a^1 + d \cdot \lambda + L},$$

wenn L der hypothetische Uebergangswiderstand ist. Setzt man nun die für E ausgerechneten Werthe dieser beiden Gleichungen gleich, so folgt

$$a - a^1 = d \cdot \lambda + L + \frac{p}{J}.$$

Durch zahlreiche Versuche ergibt sich aber

$$a - a^1 = C + \frac{m}{J},$$

wo C und m Konstante sind. Ist also L = 0, so muss p = m = einer Konstanten sein; ist p = 0, so muss L umgekehrt proportional

[21]) Pogg. Annal. 59, p. 203 und 407. 1843.

sein der Stromstärke; gibt es ein p und ein L, so muss beides der Fall sein. Es zeigt sich nun bei den Versuchen, dass, wenn beides angenommen wird, für Uebergangswiderstand und für Polarisation die Tiefe des Eintauchens der Elektroden gleichgültig sein muss. Da nun die elektromotorische Kraft unabhängig von der Grösse der Berührungsfläche ist, und p als elektromotorische Kraft wirkt, folgt, dass L innerhalb der Beobachtungsfehler = 0 sein muss. Es wäre also nur möglich, dass ein derartiger besonderer Widerstand existirte, wenn er unmessbar klein wäre.

76. Immer aber muss beachtet werden, dass durch die Concentrationsänderungen die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten wesentlich verändert wird, doch hat dies mit einem Uebergangswiderstand nichts zu thun. Es ist auch der Uebergangswiderstand mit dem Ohm'schen Gesetz ganz unvereinbar. Man fasst daher eine Annahme eines besonderen Uebergangswiderstandes auch wohl als ein Leugnen des Ohm'schen Gesetzes auf, und es hat sich dieser Kampf um das Ohm'sche Gesetz bis in unsere Tage erstreckt. Während für die festen und elektrolytischen Leiter jetzt das Gesetz wohl allgemein als gültig angenommen ist, hat es in Bezug auf die Gase noch eine ganze Reihe von Zweiflern gefunden.

Die Leitungsfähigkeit der Gase ist bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt sehr fraglich, nach neueren Untersuchungen[22]) scheinen sie vollkommene Isolatoren zu sein. In glühendem Zustande leiten sie jedoch die Elektricität. Für diesen Zustand blieb die von Erman behauptete Unipolarität bis heute vielfach ein unangefochtenes Dogma. Aber auch hier ist der unipolare Charakter nicht nachweisbar. Bei der Leitungsfähigkeit der Flammen hat man nämlich noch mehr sekundäre Erscheinungen zu berücksichtigen als bei der Elektrolyse. Hier treten elektromotorische Kräfte ein durch die verschiedenen Bestandtheile der Flamme selbst, durch die Berührung der Elektroden mit diesen verschiedenen Dämpfen, durch die verschiedene Temperatur der Elektroden als Thermoströme etc. Ich habe schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass wenn man die Versuche so anordnet, dass alle jene selbstständigen Stromquellen vermieden werden, das Ohm'sche Gesetz für die Leitung der Flammen gerade so gilt, wie für andere Leiter. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Verhältnisse

---

[22]) Luvini: La Lum. électr. XXIV, p. 457, XXV, p. 74 u. 122. 1887.

näher einzugehen, da sie mit der gegenwärtigen Aufgabe nichts zu thun haben; aber es sei auch hier darauf aufmerksam gemacht, dass Unipolarität und Uebergangswiderstand nicht existiren. Ich will nur noch bemerken, dass Untersuchungen der Flammen mit dem Elektrometer zu vermeiden sind, da die Flamme in ihrer Reibung an festen Leitern eine Quelle starker Spannungselektricität darstellt, die Konstanz dieser Ladung aber eine sehr geringe ist, so dass vergleichende Versuche kaum ausführbar sein möchten [23]).

b) Gaspolarisation.

77. Was nun speciell die Gaspolarisation angeht, so kehren wir zurück zu den Lenz'schen [24]) Untersuchungen, welche zuerst systematische Resultate bieten. In Verbindung mit Saweljew stellte er 1846 folgende 3 Sätze als Resultat der Versuche mit verschiedenen Elektroden und verschiedenen Flüssigkeiten hin: 1. Die Polarisation der Elektrodenplatten findet nicht statt, sobald keine Gase an ihnen entwickelt werden; die nächste Ursache der Polarisation sind also die Gase. 2. Die Polarisation, welche entsteht, wenn eine Flüssigkeit zwischen Elektroden zersetzt wird, ist die Summe der an jeder Elektrode erzeugten Polarisation. 3. Die Polarisation und die elektromotorischen Kräfte summiren sich in algebraischem Sinne in jeder Zersetzungszelle. Diese drei Sätze sind durch spätere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt, während zwei noch folgende weniger allgemein gültig sind. In Bezug auf den ersten Satz muss man daran denken, dass Lenz nur Elektrolyten, bei welchen die Zersetzungsprodukte als Gas auftreten, im Auge hat, er also die später zu besprechende Polarisation durch feste Schichten überhaupt nicht mitberücksichtigen konnte. Er wendet sich mit dem ersten Satze besonders gegen die damals noch viel verbreitete Meinung, als ob die Polarisation ein Ladungsvorgang sei.

---

[23]) Die Literatur über das Verhalten der Flamme ist ausser durch Erman's citirte Arbeit wesentlich durch folgende Namen dargestellt: Matteucci: Phil. Mag. 8, p. 400. 1854; Becquerel: Ann. de Chim. et de Phys. III, 39, p. 359; 42, p. 409; Hittorf: Pogg. Annal. 136, p. 233, Jubelband p. 435; Hankel: Abhandl. der sächs. Gesellsch. der Wissensch. 7, p. 1. 1859; Hoppe: Wiedem. Annal. 2, p. 83; Braun: Pogg. Annal. 154, p. 481; Wiedem. Annal. 3, p. 436; Herwig: Wiedem. Annal. 1, p. 516; 4, p. 460.

[24]) Pogg. Annal. 67, p. 497.

Ganz analog hatte sich auch Schönbein[25]) bereits 1839 ausgesprochen: „Alle sekundären Ströme, welche durch sogenannte polarisirte Körper erregt werden, haben ihre Quelle in einer gewöhnlichen chemischen Aktion, die entweder in einer Vereinigung von Stoffen oder in einer Zersetzung einer chemischen Verbindung besteht. Bei Elektrolyten ist Stromleitung und Elektrolysation dieselbe Sache. Das beste und sicherste Kennzeichen, an welchem das Stattgefundenhaben einer Elektrolysation erkannt wird, ist der polarisirte Zustand der Elektroden." Auf diese Weise erklärt Schönbein auch die Ritter'schen Ladungssäulen.

78. Es war nun natürlich, dass man, wie bei jenen Ladungssäulen, auch den durch die Polarisation der Elektroden der Zersetzungszelle gelieferten Strom selbstständig untersuchte; denn in Fechner's und Ohm's Arbeiten war die Polarisation nur als Stromschwächung aufgetreten, nicht als selbstständige Stromquelle. Nun hatte sich bei allen Beobachtungen ergeben, dass die elektromotorische Kraft solcher polarisirter Elektroden mit der Zeit nach Aufhören des primären Stromes schnell abnimmt. Will man also die Polarisation untersuchen, so kommt Alles darauf an, dass man den Polarisationsstrom unmittelbar nach Aufhören des primären Stromes schliesst. Zu dem Zweck bedient man sich eines Schlüssels oder einer Wippe. Da diese Apparate auch bei der Anwendung der Akkumulatoren von Wichtigkeit sind, werde ich dieselben hier näher beschreiben.

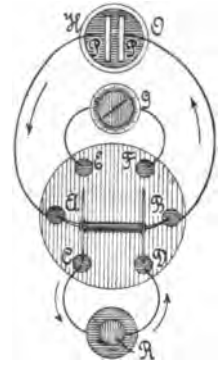


Fig. 1.

Handelt es sich nur um den Nachweis der Polarisation oder um die Untersuchung derselben in einer Polarisationszelle, so bedient man sich entweder der einfachen Wippe, wie sie beistehende Fig. 1 zeigt. R. ist die primäre Stromquelle; von den Polen derselben gehen Leitungsdrähte in die auf einem Holzbrett angebrachten Quecksilbernäpfe C und D. Auf demselben Brett sind noch vier Löcher A, B, E, F für Quecksilber eingebohrt, und die darüber ruhende Wippe besteht aus zwei metallischen Dreizacken,

[25]) Pogg. Annal. 47, p. 101.

die unter sich durch einen isolirenden Griff verbunden sind. In der in der Figur gegebenen Stellung liegt die Wippe so, dass durch die Zinken der Napf C mit A, D mit B leitend verbunden ist. Von A und B führen Leitungsdrähte zur Polarisationszelle, wo an den bezeichneten Elektroden Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) abgeschieden wird. Ist der Strom eine Zeitlang hindurch gegangen, so legt man die Wippe um, so dass durch die Zinken jetzt A mit E, B mit F verbunden sind; von E und F aus wird der Strom durch ein Galvanometer geführt.

Wenn man den Quecksilberkontakt vermeiden will, der bei feinen Messungen leicht zu Störungen Veranlassung gibt, so kann man sich eines Kommutators mit schleifenden Federn bedienen, wie ihn beistehende Skizze (Fig. 2a) darstellt. In der Mitte eines

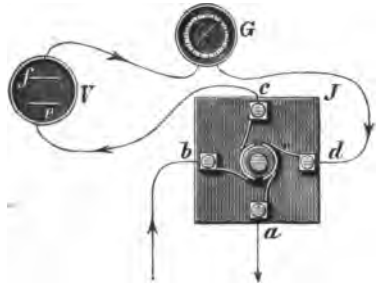


Fig. 2a.

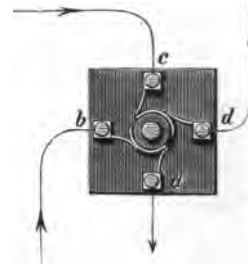


Fig. 2b.

Brettes J befindet sich ein drehbarer Zapfen von Holz, der an einer kleinen Scheibe auf dem äusseren Rande zwei halbseitige Metallreifen (aus Messing) trägt, die sich nicht ganz berühren. Auf diesen Reifen schleifen die Federn a, b, c, d. In a und b endigen die Poldrähte von der primären Stromquelle, während von c und d die Leitungsdrähte für einen Stromkreis, in welchen die Zersetzungszelle V und das Galvanometer G eingeschaltet sind, ausgehen. In der angegebenen Stellung geht der Strom des primären Kreises von b durch den Reifen nach c, von da durch die Zersetzungszelle und das Galvanometer nach d, von wo durch den zweiten Reifen der Strom nach a und so zurück zum negativen Pol geleitet wird. Dreht man den Zapfen um 90 Grad (Fig. 2b), so ist jetzt a und b direkt verbunden und ebenso c und d; dann steht also die Polarisationszelle mit dem Galvano-

meter allein in Verbindung. Hierbei ist von Vortheil, dass auch während der Ladungszeit die Stromstärke gemessen werden kann, was übrigens bei einer leicht ersichtlichen Aenderung der obigen Einschaltungsweise bei der Wippe auch erréicht werden kann; von Nachtheil ist die Schliessung des primären Elementes in sich selbst, und daher ist solche Schaltung nicht zu empfehlen.

Besser beobachtet man dann mit einem Schlüssel, wie Fig. 3 ihn zeigt. Auf dem Brett A befindet sich ein um die Axe N, welche mit der Schraube M dauernd durch einen Metallstreifen verbunden ist, drehbarer Hebelarm K, welcher an seinem Ende einen Messingbolzen O trägt. Dieser schleift nach links gedreht mit seinem unteren Ende Q an der in der Schraube H befestigten

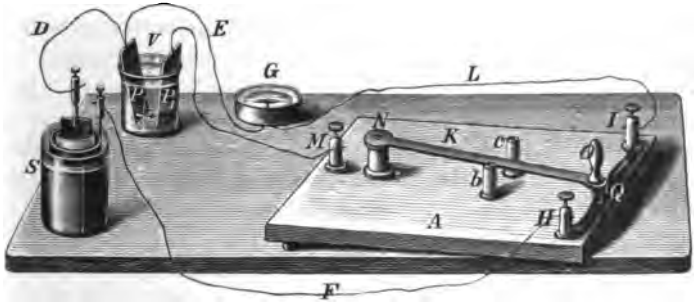


Fig. 3.

Schleiffeder, nach rechts gedreht an einer analogen Feder, die mit J verbunden ist. Werden nun die Poldrähte der primären Stromquelle S mit H und der einen Platte P der Zersetzungszelle, dann die zweite Platte P^1 mit M verbunden, so ist bei der Stellung des Hebels K nach links der Strom so geschlossen, dass er durch die primäre (S) und sekundäre (V) Zelle geht. Nun wird ein fernerer Draht von P zum Galvanometer G geleitet, welches mit J leitend verbunden ist. Legt man dann den Hebel nach rechts, so ist das primäre Element ausgeschaltet und das sekundäre mit dem Galvanometer geschlossen. Will man bei dieser Einrichtung den Strom auch während der Ladung messen, so braucht man das Galvanometer nur zwischen P^1 und M einzuschalten und die Platte P direkt mit J zu verbinden.

79. Da es sich, ausser in wissenschaftlichen Untersuchungen, gewöhnlich darum handeln wird, mehrere Polarisationszellen zu

laden, und deren Polarisation zu messen oder zu benutzen, so ist dabei zu beachten, dass durch das Ohm'sche Gesetz vorgeschrieben wird, wie man beim Laden und Entladen zu verfahren hat. Nach dem Ohm'schen Gesetze ist

$$J = \frac{E}{w' + w''},$$

wenn der Widerstand der Ladungszellen mit w', der der übrigen Leitung mit w'' bezeichnet ist. Wenn w'' klein ist im Verhältniss zu w', so wird die Intensität des Stromes nahezu auf das n fache vermehrt, wenn der Widerstand w' auf den n ten Theil reducirt wird.

Die Verringerung des Widerstandes in der Zelle lässt sich durch Vergrösserung der Oberfläche erreichen, da der Widerstand umgekehrt proportional ist dem Querschnitt der Strombahn. Habe ich also Platten von der Grösse a, so werden Platten von der Grösse n a mit entsprechendem Querschnitt der Flüssigkeitsschicht nur den n ten Theil des Widerstandes liefern. Sollen daher n Zellen geladen werden, in welchen die Elektroden einzeln die Oberfläche a haben, und der Widerstand einer Zelle w' ist, so wird, wenn alle positiven Elektroden zusammen an das positive Polende der primären Stromquelle und alle negativen Elektroden an das negative Polende derselben geschaltet sind, die Oberfläche der Anode n a, die der Kathode ebenfalls n a sein und der Widerstand $\frac{w'}{n}$, dann ist

$$J' = \frac{E}{\frac{w'}{n} + w''} = \frac{n\,E}{w' + n\,w''}.$$

Ist w'' also klein, so wird J'' nahezu $= n\,J$ sein. Dies ist die Parallelschaltung, die besonders bei der Ladung der Polarisationszellen zu wählen ist, da sie mit geringer elektromotorischer Kraft die Ladung gestattet, aber unter Umständen auch bei der Entladung von Wichtigkeit ist, worauf wir später zurückkommen werden.

Im Allgemeinen wird bei der Entladung aber nicht die Parallelschaltung, sondern die Hintereinanderschaltung nothwendig sein. Bezeichnet jetzt E' die elektromotorische Kraft einer sekun-

dären Zelle, so würde bei Parallelschaltung die Vermehrung der Zellen diese elektromotorische Kraft E′ nicht vermehren; wenn also der Widerstand der äusseren Leitung mit w″ bezeichnet wird, so würde

$$J'' = \frac{E'}{\frac{w'}{n} + w'''} = \frac{n E'}{w' + n w'''}$$

sein. Schalten wir die Zellen dagegen so, dass die negative Platte der ersten mit der positiven der zweiten und so weiter verbunden ist, so haben wir die elektromotorische Kraft E′ in der Kette n mal wirksam; dabei ist freilich auch der innere Widerstand n mal so gross geworden, so dass

$$J''' = \frac{n E'}{n w' + w'''}$$

ist. Diese letztere Gleichung zeigt, dass, wenn w‴ sehr gross ist im Verhältniss zu w′, J‴ nahezu $= n i$ ist, wenn

$$i = \frac{E'}{w' + w'''}$$

die Stromstärke bezeichnet für den Fall, dass nur eine Zelle den Strom für die Leitung vom Widerstand w‴ liefert. Es hängt die nützliche Schaltungsart also lediglich von dem Verhältniss der Widerstände ab.

80. In den meisten Fällen wird die Hintereinanderschaltung der Zellen bei der Entladung gewünscht. Dementsprechend soll die Poggendorff'sche Wippe nicht nur, wie die vorhin beschriebenen Apparate, eine Einschaltung der Polarisationszelle und nach deren Ladung eine schnelle Schliessung dieser mit der äusseren Leitung unter gleichzeitiger Ausschaltung der primären Stromquelle bewirken, sondern auch eine veränderte Schaltungsweise. Es sollen nämlich während der Ladung die Polarisationszellen parallel, während der Entladung dieselben hinter einander geschaltet werden. Zu dem Zweck hat die Holzunterlage der Poggendorff'schen Wippe, wenn m Polarisationszellen vorhanden sind, auf jeder Seite 2 m Löcher, welche mit Quecksilber gefüllt sind, und von denen jedes der einen Seite mit dem gegenüberliegenden der andern durch Metalldrähte verbunden ist, wie Fig. 4 zeigt[26]). Auf der einen (hier der rechten) Seite tauchen

[26]) Pogg. Annal. Bd. 61, p. 586. 1844. (Die Figur ist in dem Original-

in die Quecksilbernäpfe Drahtenden, welche zu den Elektroden der Zersetzungszellen führen, so dass die beiden ersten Näpfe zur Anode und Kathode der ersten Zelle, die beiden folgenden zu den Elektroden der zweiten etc. geleitet sind. Auf dieser Unterlage ruht ein Deckel, welcher durch die beiden Schrauben s und s^1, deren Spitzen auf den Metallplatten n und n^1 ruhen, in der Schwebe gehalten wird. Auf der oberen Seite dieses Deckels (oder Wippe) liegen links zwei von einander isolirte Messing-

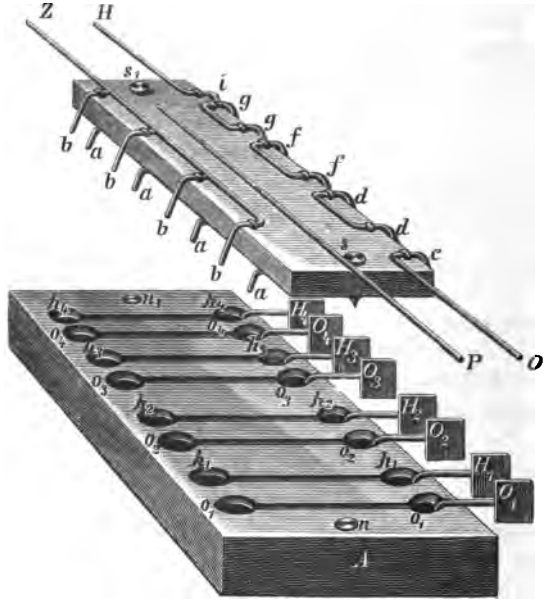


Fig. 4.

drähte, von denen der eine nach vorn, der andere nach hinten über das Brett hinausragt, um mit dem positiven, respektive negativen Pol der primären Stromquelle leitend verbunden zu werden. Von diesen Stangen gehen je m Drahtenden aus, die so umgebogen sind, dass je eines über einem Quecksilbernäpfchen steht, und zwar die vom ersten Draht ausgehenden Enden a über

---

aufsatze Poggendorff's nicht sehr übersichtlich, wir geben daher die Zeichnung Wiedemann's.)

dem ersten, dritten, fünften Napf, die von dem zweiten Draht ausgehenden Enden b über dem zweiten, vierten etc. Napf. Wenn also die Wippe mit der linken Seite nach unten geneigt wird, tauchen diese Enden in das Quecksilber, und die Polarisationszellen sind unter sich parallel in den primären Stromkreis geschaltet. Auf der rechten Seite der Wippe sind gleichfalls zwei Zuleitungsstangen von vorn und hinten, doch sind diese kurz umgebogen, so dass ihre Enden über dem ersten und letzten Quecksilbernapf stehen, dazwischen aber sind m—1 einzelne Drähte d, f etc. so auf dem Brett befestigt, dass ihre umgebogenen Enden über je zwei auf einander folgenden Näpfen stehen. Ist nun bei der Linkslage der Wippe die Ladung vollzogen, so wird die Wippe rechts gelegt; dadurch sind die Polarisationszellen hinter einander geschaltet und ihre Verbindung mit dem primären Stromkreis ist aufgehoben.

81. Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Quecksilberkontakt unter Umständen die Resultate beeinträchtigt, es ist daher mit Vermeidung dieses Kontaktes von J. Müller[27]) ein Kommutator konstruirt, der sich der weitesten Verbreitung erfreut. Wir brauchen uns bei der Poggendorff'schen Wippe nur die Quecksilbernäpfe der rechten Seite durch Schrauben, die mit aufrechtstehenden Messingfedern verbunden sind, ersetzt zu denken, und die Wippe durch eine hölzerne Walze, an welcher jene Federn schleifen. Ersetzt man die Zuleitungsdrähte links durch zwei Messingleisten (vergleiche die bei dem Faure'schen Akkumulator beschriebene Einrichtung, § 101), die statt der Drahtenden kurze Kontaktplatten haben, die bei geeigneter Drehung der Walze mit den Federn in Berührung kommen, so hat man zunächst die Einstellung auf Ladung der Zellen in Parallelschaltung. Wenn nun auf einer um einen Quadranten von diesen Leisten entfernten Linie die Walze mit andern Kontaktplatten belegt ist, von denen die erste und letzte mit der äusseren Leitung, die zwischenliegenden aber so verbunden sind, dass die zweite mit der dritten, die vierte mit der fünften verbunden ist, so werden bei Drehung der Walze um 90° die Federn auf diesen Kontaktplatten schleifen und dadurch die Zellen hinter einander eingeschaltet sein zur Entladung.

82. Bei den Untersuchungen über Polarisation hat sich alsbald herausgestellt, dass die elektromotorische Kraft sehr unbe-

---

[27]) Fortschritte der Physik 1849, p. 356.

ständig sei, und dass viele störende Einflüsse die Resultate oft in unkontrollirbarer Weise beeinflussen. Man suchte daher das „Maximum" der Polarisation zu bestimmen. Da dieses nur im Augenblick der Stromunterbrechung im primären Stromkreise zu finden ist, mussten Methoden ausgebildet werden, welche diesen Augenblick zu benutzen suchten, das versucht z. B. Edlund. Es ist dabei jedoch von vornherein zu beachten, dass bei Messung der elektromotorischen Kraft der Polarisation mit dem Galvanometer keine brauchbaren Resultate gezeitigt werden können, wenn man das Maximum sucht, denn das Galvanometer misst die elekt. Kraft während einer Zeitdauer; da der Abfall der Polarisation nun sehr verschiedenartig ist, können stärkere Maxima mit schnellem Abfall geringere elekt. Kräfte geben, als schwächere mit langsamer Verminderung. Diese Bedenken weisen auf die Bevorzugung des Elektrometers für solche Messungen hin. Dieses gestattet dann auch die Polarisation stets zu verfolgen, auch wenn der primäre Strom geschlossen bleibt. Natürlich hat man dann die Polarisation der einzelnen Platte zu untersuchen und nicht die der Kombination, das hat aber auch den Vortheil, dass man wirklich die Polarisation bekommt bei der Messung, während die galvanometrische Methode neben der Polarisation, Koncentrationsunterschiede etc. als Ursachen der Veränderung der elektromotorischen Kraft zulässt.

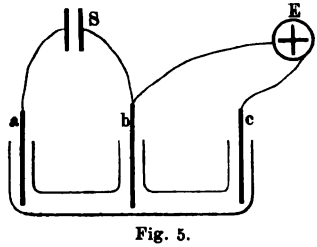


Fig. 5.

In dieser Absicht ist die Methode von Fuchs[28]) ausgebildet. In Fig. 5 stellen a und b zwei Elektroden dar, die durch zwei vertikale Röhren in das die Lösung enthaltene Gefäss d tauchen und den Strom der primären Stromquelle S in die Lösung führen. Taucht man nun eine dritte Elektrode c durch ein drittes Rohr hinter b in dieselbe Lösung, welche auf das Metall dieser Elektrode nicht polarisirend wirkt, und verbindet b und c mit dem Elektrometer E, oder auch mit dem Elektrometer und der Erde, so erhält man die Spannungsdifferenz zwischen b und c. Um eine unpolarisirbare Elektrode zu haben, empfiehlt sich eine amalgamirte Zinkplatte in Zinksulfatlösung, oder besser Queck-

[28]) Pogg. Annal. Bd. 156, p. 158. 1875.

silber mit Quecksilberchlorür unter normaler Chlorkaliumlösung.

Eine andere Methode ist von Föppl[29]) ausgebildet, welche ebenfalls gestattet, die Polarisation während des Stromdurchganges zu messen und, wenn das Auftreten thermoelektrischer Ströme, welches hierbei leicht möglich ist, vermieden wird, zu sehr genauen Resultaten führt.

Endlich hat sich bei Benutzung der Stromunterbrechung herausgestellt[30]), dass, wenn man häufig Stromunterbrechung und Einschaltung der Polarisationszelle mit dem Elektrometer auf einander folgen lässt, bei hinreichend grosser Zahl solcher Wechsel (Raoult gibt 100 per Sekunde an) schliesslich ein stationärer Zustand eintritt, indem eine grössere Zahl von Wechseln keine Veränderung der Polarisation mehr zeigt. Darum hat Le Blanc[31]) nach Ostwald's Angaben einen Stimmgabelunterbrecher eingeführt, an dessen Zinkenenden isolirte Platin-Nadeln abwechselnd in 2 Quecksilbernäpfe tauchen, von denen der eine mit der primären Stromquelle und der Elektrode a leitend verbunden ist, während der andere mit dem Elektrometer und der indifferenten Elektrode c verbunden ist; die beiden Platinspitzen stehen in leitender Verbindung mit der zu untersuchenden Platte b.

Da das Maximum der Polarisation unsicher ist, empfiehlt Ostwald, das Minimum derselben zu wählen. Das hat Le Blanc[32]) gethan, indem er die Grenze des regelmässigen Stromdurchganges mit einem empfindlichen Galvanometer bestimmte. Im Uebrigen hatte v. Helmholtz[33]) für das Minimum der Polarisation bereits nachgewiesen, dass dasselbe abhängt von der Fähigkeit der Elektrode, das Wasserstoffgas zu absorbiren. Ist die Flüssigkeit mit solchem Gase sehr stark angefüllt, so gehört ein starker Strom dazu, weiter Polarisation hervorzurufen. Daraus erklärt sich, dass Zink-Platin-Elektroden in verdünnter Schwefelsäure dauernd höhere elektromotorische Kraft geben als Zink-Kupfer in derselben Lösung, indem Platin die Entwicklung von Wasserstoffblasen begünstigt, während Kupfer eine mehr mit Wasserstoff überladene Flüssigkeitsschicht sich gegenüber sieht.

---

[29]) Wiedem. Annal. 27, p. 189. 1886.
[30]) Raoult: Annal. de Chim. et de Phys. 2, p. 326. 1864.
[31]) Zeitschr. f. phys. Chemie 5, p. 470. 1890.
[32]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, p. 299. 1891.
[33]) Wiedem. Annal. Bd. 34, p. 737. 1888.

Gegen die Anwendung der Stimmgabelunterbrecher, überhaupt der fortgesetzten Unterbrechung wendet sich Richarz[34]) bei Benutzung von Elektroden kleiner Oberfläche, weil bei jenen fortgesetzten Unterbrechungen in der Zersetzungszelle kein stationärer Strom entsteht. Darum bildet Richarz eine Methode mit Unterbrechung durch die v. Helmholtz'sche Pendelunterbrechung aus, welche die Polarisation zu bestimmen gestattet durch 3 auf einander folgende Messungen, indem einmal Primärstrom— Polarisationsstrom, zweitens nur Primärstrom, drittens ein Normalelement der Stromquelle auf das Galvanometer wirkt. Entgegen andern Beobachtern ergibt sich aus dieser sorgfältigen Untersuchung, dass auch bei Platinelektroden von sehr kleiner Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure die Polarisation höchstens 2,5 Daniell erreicht. Ferner, dass der Ozonbildung oder Wasserstoffsuperoxyd oder Ueberschwefelsäure (HSO_4, resp. $H_2S_2O_8$) kein Einfluss auf die Polarisation zusteht, dass demnach in der Elektrolyse es sich darum handelt, dass dem Anion seine negative Ladung, dem Platin die positive Ladung entrissen werden muss, und dies bedingt in erster Linie die Polarisation.

Dass neben der Polarisation auch andere Erscheinungen auftreten, ist selbstverständlich, sie können durch ihr Mitwirken[35]) die Gesammterscheinung so beeinflussen, dass die Polarisation fast dagegen verschwindet. Besonders ist die Koncentrationsänderung des Elektrolyten von grossem Einfluss. Warburg betrachtet die Polarisation einer Zersetzungszelle mit Hg als Elektroden und H_2SO_4 als Elektrolyten. Durch das Ausfällen des Hg durch H_2, und durch Bildung von $HgSO_4$ an der Anode ergibt sich eine Koncentrationsänderung und lässt die Frage offen, ob nicht die ganze Polarisation auf diesen Koncentrationsverschiedenheiten beruht. Für Quecksilber-Polarisation ergeben sich dann folgende Sätze. 1) Das Elektrolyt enthält in der Nähe der Elektroden Quecksilbersalz gelöst. 2) Vor der Polarisation findet eine Verdichtung dieses Salzes auf der Oberfläche statt. 3) Der Polarisationsstrom ist der Hauptsache nach ein „Leitungsstrom", welcher die Oberflächen-Dichtigkeit des Quecksilbersalzes an den Elektroden ändert, nicht ein Ladungsstrom, welcher durch die elektrisch geladenen Ionen an den Elektroden bedingt ist. Wie

[34]) Wiedem. Annal. Bd. 39, p. 67 u. 201.
[35]) Koch u. Wüllner in Wiedem. Annal. Bd. 45, p. 475.

sich nach Warburg die Wasserstoffpolarisation darstellt, erwähnt er nicht; dass sie zum mindesten bei Platinplatten vorhanden ist, scheint mir ausser Zweifel.

83. Die Resultate, welche theils Lenz (l. c.), theils Poggendorff (l. c.), ferner de la Rive[36]) und Vorsselmann de Heer[37]) über die Polarisation fanden, lassen sich etwa in folgende 6 Sätze zusammenfassen: 1) Die Polarisation wächst mit der Stärke des primären Stromes. (Früher, auch noch in den ersten Lenz-schen Untersuchungen, glaubte man die Unabhängigkeit von der Stromstärke gefunden zu haben.) Doch erreicht sie ihren der Stromstärke entsprechenden Werth schneller, wenn von starken zu schwachen Strömen übergegangen wird, als wenn die umgekehrte Ordnung eingehalten wird. 2) Sie wächst bei konstanter Intensität des Stromes mit Verkleinerung der Elektroden. — Diese beiden ersten Sätze lassen sich mit Crova[38]) zusammenfassen in folgenden: die Polarisation wächst mit der in der Zeit 1 durch den Querschnitt 1 gehenden Elektricitätsmenge des primären Stromes bis zu einem Maximum, d. h. mit der Dichtigkeit des Stromes. — 3) Die Polarisation ist abhängig von der Natur der Elektroden; 4) abhängig von der Natur des Elektrolyts. 5) Sie ist fast unabhängig von dem in der Zersetzungszelle vorhandenen Druck; dagegen 6) wird sie geringer bei Erhöhung der Temperatur und geringer bei Erschütterung der Zersetzungszelle oder auch nur der Elektroden.

Hierbei ist zu beachten, dass das Anwachsen der Polorisation nur bis zu einem Maximalwerth erfolgt bei Verstärkung des primären Stromes. Es ist der Gang der elektromotorischen Kraft so, dass bei schwächeren elektromotorischen Kräften der primären Kette die beiden Kräfte gleich sind, so dass ein Strom nicht beobachtet werden kann. Sobald die elektromotorische Kraft der ladenden Kette einen bestimmten Werth erhalten hat, entsteht ein Strom, und mit dessen Intensität wächst die Polarisation sehr bald zu einem Maximum. Dies Ansteigen vollzieht sich wie die logarithmische Kurve, so dass

$$p = \left(a - b \cdot e^{-ai}\right) E$$

---

[36]) Compt rend. 16, p. 772. 1843.
[37]) Pogg. Annal. 49, p. 109. 1840.
[38]) Ann. de Chim. et de Phys. 68, p. 413. 1863.

zu setzen ist, wo a, b und a konstante Werthe sind, i die Stromstärke, E die der Messung zu Grunde gelegte Einheit der elektromotorischen Kraft, z. B. die eines Daniell'schen Elements, und p die elektromotorische Kraft der Polarisation bedeuten[39]). Die Konstanten a, b, a hängen von der Natur der Elektroden und der des Elektrolyts ab.

84. Für die Elektroden ist nun zu beachten, was schon in Bezug auf die Unabhängigkeit einer Elekrode von der andern Lenz (l. c.) zeigte, dass sich die Polarisation jeder einzelnen Platte als selbständige elektromotorische Kraft darstellt, und der Gesammtwerth der Polarisationszelle gleich der algebraischen Summe der beiden einzelnen Polarisationen ist. Diese Wahrheit ist durch ausführliche Versuche von Beetz nachgewiesen[40]) an Elektrodenplatten von Kohle, Platin etc. für stärkere und schwache primäre Stromquellen. Die Verschiedenheiten der Elektroden in Bezug auf das Maximum der Polarisation hängt davon ab, wie das betreffende Metall die Fähigkeit hat, sich mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyts zu überziehen. Haben wir ein Metall, welches sich völlig mit Wasserstoff oder Sauerstoff überzieht, so trifft das zu, was Buff schon 1842 sagte[41]): „Durch die Wasserstoffschicht an der negativen Platte, ferner durch die Sauerstoffschicht an der positiven Platte wird dasselbe erreicht, wie wenn nicht zwei Platinstreifen, sondern ein Streifen festen Wasserstoffs und ein Streifen festen Sauerstoffs in die Säure eingeführt worden wären." Haben demnach verschiedene Metalle die Fähigkeit, diese Ueberzüge vollständig anzunehmen, so ist klar, dass es für die elektromotorische Kraft der Polarisation gleichgültig ist, aus welchem Metalle die Elektroden bestehen. Thatsächlich ist diese Voraussetzung niemals zutreffend[42]), vielmehr ist anzunehmen, dass keine Platte im Stande ist, sich vollständig mit den Gasen zu überziehen.

Ich lasse in folgender Tabelle die Resultate mehrerer Beobachter folgen; da es sich bei den meisten Gaspolarisationen um Wasserstoff und Sauerstoff handelt, werde ich nur diese angeben.

---

[39]) Vergleiche hierzu ausser Poggendorff's und Crova's Arbeiten auch die von Exner: Wiedem. Annal. 5, p. 338; 6, p. 353. 1879. 10, p. 265; 12, p. 280.

[40]) Beetz: Wiedem. Annal. 10, p. 348 ff.; 12, p. 290 u. 474; cf. Wiedem. Annal. 5, p. 1; Pogg. Annal. 94, p. 204.

[41]) Liebig's Annal. 41, p. 136.

[42]) Beetz: Pogg. Annal. 77, p. 511. 1849.

Dabei ist zu beachten, dass bei einzelnen Beobachtern die elektromotorischen Kräfte der einzelnen Platten untersucht sind, bei andern die algebraische Summe; es soll dabei die Kraft eines Daniell'schen Elementes = 100 gesetzt werden.

Elektrode	Ion	p	Beobachter
Platin	Wasserstoff	95	Raoult[43])
Gold	„	99	„
Kupfer	„	42	„
Quecksilber	„	109	„
Platin	Sauerstoff	115	„
Gold	„	120	„
Gaskohle	„	110	„
Zink	Wasserstoff	37	Poggendorff[44])
Platin	„	116	„
„	Sauerstoff	116	„
Kupfer blank	Wasserstoff	79	Swanberg[45])
„ rauh	„	52	„
Platin	„	115	„
„	Sauerstoff	116	„
amalgam. Zink	Wasserstoff	20,2	Buff[46])
Gold	„	135,9	Fromme[47])
Platin	„	137,2	„
Kohle	„	119,3	„
Silber	„	105,5	„
Kupfer	„	93	„
Platin	„	88	Gaugain[48])
„	Sauerstoff	108	„
„	Wasserstoff	115	Beetz (l. c.)
Palladium	„	59	„
harte Retortenkohle	„	109	„
„ „	Sauerstoff	105	„
Aluminium	Wasserstoff	18—47	„ je nach der
„	Sauerstoff	106—504	„ Stromstärke

Nach Fromme's Beobachtungen und Resultaten ist anzunehmen, dass bei diesen Untersuchungen der einzelnen Platten nicht das Maximum der Polarisation zu beobachten ist. Will man dies haben, so muss man beobachten, während der primäre Strom hindurchgeht, da sofort nach Aufhören dieses ein jäher Abfall der Polarisation eintritt.

---

[43]) Annal. de Chim. et de Phys. S. IV, 2, p. 365 1864.
[44]) Pogg. Annal. 67, p. 532.
[45]) ibid. 73, p. 304.
[46]) ibid. 73, p. 497.
[47]) Wiedem. Annal. 12, p. 399.
[48]) Compt. rend. 41, p. 1166 und 65, p. 462.

Von andern Beobachtern sind die Platten nicht einzeln, sondern in ihrer Kombination zu einem sekundären Element untersucht worden, wie von Tait, Wild etc. Doch ist es nach obiger Tabelle nicht nöthig, diese Resultate gleichfalls hierher zu stellen, da, wie Lenz schon gezeigt hat, die Polarisation des Elementes sich als algebraische Summe der Polarisation der einzelnen Platten darstellt.

85. Dagegen ist von Interesse, wie die Natur des Elektrolyts die Polarisation beeinflusst, ja wie selbst die Koncentrationsverschiedenheiten eines Elektrolyts bedeutende Unterschiede bedingen. Auch hier ist die Stärke der Polarisation auf ein Daniell = 100 reducirt.

Elektroden	Elekrolyt	p	Beobachter
Amalgam. Zinkplatten	verdünnte Schwefelsäure	20,2	Buff (l. c.)
„ „	Zinkvitriollösung	10,9	„
Kupferplatten	Kupfervitriollösung	5,23	„
+ Kupferplatte	verdünnte Schwefelsäure	0	„
— „	Kupfervitriol		
+ Zinkplatte	verdünnte Schwefelsäure	4,04 – 7,61	„
— „	Zinkvitriollösung		
Platinplatten	verdünnte Schwefelsäure	256	„
„	Kalilauge	333	„
„	kohlensaures Natron	83,1	Parnell[49])
„	„ Kali	82,7	„
„	Natron	77,2	„
„	Kali	75,6	„
„	verdünnte Schwefelsäure	73,2	„
Kupferplatten	kohlensaures Natron	85,3	„
„	„ Kali	88,3	„
„	Natron	86,7	„
„	Kali	89,6	„
„	verdünnte Schwefelsäure	77,2	„
Palladiumplatten	kohlensaures Natron	74	„
„	„ Kali	75,8	„
„	Natron	77,7	„
„	Kali	64,5	„
„	verdünnte Schwefelsäure	30,6	„
Platinplatten	Schwefelsäure spec. Gew. 1,055	129,87	Lenz (l. c.)
„	„ „ „ 1,050	123,55	„
„	„ „ „ 1,015	120,54	„
„	Salpetersäure „ „ 1,025	127,97	„
„	Salzsäure „ „ 1,015	107,88	„
Platinplatte mit Sauerst.	10% Schwefelsäure	115	Raoult (l. c.)
„ „ „	20% Salpetersäure	103	„

[49]) Phil. Mag. S. IV, 39, p. 52. 1870.

Elektroden	Elekrolyt	p	Beobachter
Platinplatte mit Sauerst.	koncentrirte Salpetersäure . .	90	Raoult (l. c.)
„ „ „	Kalilauge 8,5%.	106	„
negative Kupferelektrod.	koncentrirtes Kupfervitriol . .	2	„
„ „	verdünntes Kupfervitriol . . .	5	„
„ Zinkelektrode.	konc. salpeters. Zinkoxydlös. .	28	„
„ Platinelektrod.	koncentrirte Salpetersäure . .	10	„
„ „	20% Salpetersäure	30	„

86. Dass das Erschüttern der Zellen oder Elektroden eine Verminderung der Polarisation bedingt, habe ich schon oben bei Schönbein's Beobachtungen erwähnt; später sind diese Beobachtungen durch Untersuchungen von Crova (l. c.) und Buff (l. c.) bestätigt, besonders aber durch Untersuchungen von v. Helmholtz[50]). In demselben Sinne wirkt Erwärmung der Elektroden und sind hierfür besonders die Versuche von Beetz[51]) zu nennen. Während also die Zersetzung durch beide Einwirkungen zunimmt, wird die Polarisation geringer, und zwar in höherem Grade beim Erwärmen der negativen Elektrode, als beim Erwärmen der positiven. Diese Resultate für die Gaspolarisation gelten auch für die Polarisation durch feste Schichten an den Elektroden, wovon gleich die Rede sein wird.

87. Wir müssen noch auf die Rolle, welche der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff an der negativen Elektrode spielt, hinweisen. Schon bei Ritter's Untersuchungen mit Silberelektroden haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass an der negativen Elektrode nicht etwa der Wasserstoff schlechthin entwich oder sich auflagerte, sondern dass sich hier „schwammiges" Silber bildete von bräunlicher Farbe, woraus sich beim Erhitzen wieder das feinkörnige, glänzende Silber entwickelte. Dieser für die Akkumulatoren so wichtige Process ist auch später wiederholt beobachtet worden und wird unter dem Namen der „Okklusion" bezeichnet. Man kann diesen Vorgang entweder als eine Auflöslichkeit der Gase, speciell des Wasserstoffs, in dem Metalle auffassen, oder als ein Wandern der Gasmoleküle durch das Metall hindurch unter dem Einfluss des Stromes. Wir halten die erstere Ansicht für die bessere, da die Okklusion in demselben Maasse zunimmt, wie die Löslichkeit des Gases im Elektrolyten

[50]) Wiedem. Annal. 11, p. 737.
[51]) Pogg. Annal. 79, p. 103.

abnimmt. Je weniger das Gas in die Flüssigkeit eindringt, desto grösser wird das Eindringen desselben in die Metallplatte. Mit Hülfe der Okklusion erklären sich Ritter's Beobachtungen, die von Biot wiederholt wurden, dass polarisirte Platinelektroden getrocknet, abgewischt und lange Zeit ruhend gelassen, doch noch die Polarisation zeigten.

Dies Eindringen des Wasserstoffs — denn auf den kommt es besonders an — in Platinelektroden bewirkt z. B. auch, dass, wenn man einen Strom längere Zeit durch eine Polarisationszelle geleitet hat, worin Platinelektroden stehen, und dann für kurze Zeit den Strom umkehrt, nun nach Ausschaltung des primären Stromes die Zelle anfangs einen Polarisationsstrom liefert, der der zweiten Stromrichtung entspricht; bald jedoch hört dieser Strom auf und es folgt ein längerer Strom, der der Polarisation durch den ersten primären Strom entspricht[52]). Es setzt sich die hierbei eintretende Wirkung aus zwei Theilen zusammen. Nachdem der erste Strom die Platte A mit Sauerstoff beladen hat, die Platte B aber mit Wasserstoff angefüllt ist, bewirkt der zweite Strom zunächst, dass beide Gasschichten auf der Oberfläche beider Platten verschwinden; nimmt man diesen Augenblick wahr zur Beobachtung des Polarisationsstromes, so wird Platte B, wegen der im Innern noch vorhandenen Wasserstoffmengen, noch denselben Charakter haben, als ob der zweite Strom gar nicht gewirkt hätte. Lässt man diesen dagegen noch länger wirken, so überzieht sich jetzt B äusserlich mit Sauerstoff und A mit Wasserstoff. Beobachtet man nun, so hat der Polarisationsstrom seine Richtung geändert, und das dauert so lange, bis die Oberflächenschichten verschwunden sind.

Auf dieselbe Weise erklärt sich auch das sogenannte „Erholen" von Polarisationszellen[53]). Ist der Polarisationsstrom bei der ersten Schliessung nach Aufhören des primären Stromes bis auf 0 gesunken, und öffnet man das Element dann eine Zeit lang, wobei es gleichgültig ist, ob man die Elektroden aus der Flüssigkeit herausnimmt oder nicht, so zeigt sich nach wiederhergestelltem Schluss ein Strom von ziemlich bedeutender Stärke in gleicher Richtung wie der erste Polarisationsstrom.

---

[52]) Gaugain: Compt. rend. 65, p. 462. 1867.

[53]) Vergleiche Ritter's, Biot's etc. Beobachtungen an den Ladungssäulen (l. c.); von neueren Untersuchungen besonders auch Helmholtz (l. c.) und Gaugain, Compt. rend. T. 41, p. 1165. 1855.

Wie stark dies Eindringen des Wasserstoffs in Platinplatten ist, zeigen unter andern Versuche von Crova und Root[54]) mit einer Zwischenplatte von Platin, welche den Zersetzungsapparat in 2 völlig getrennte Hälften theilte. Wenn sie diese Platte zur negativen Elektrode machten, während eine der beiden andern die positive Elektrode war, so drang der Wasserstoff durch die Platinplatte ganz hindurch, so dass nach Aufhören des primären Stromes diese Zwischenplatten mit der dritten, welche gar nicht mit dem primären Strom in Berührung gekommen war, einen Polarisationsstrom lieferte.

Dass auch andere Metalle diese Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff haben, zeigen ausser jenen Beobachtungen Ritter's an den Silberelektroden auch Versuche mit Palladium. Dieses nimmt als negative Elektrode bis zum 936fachen seines eigenen Volumens Wasserstoff auf und dehnt sich dabei um 4,91 % seines Volumens aus, während sein spec. Gewicht sich von 12,38 auf 11,79 reducirt[55]). Die Aufnahmefähigkeit steigt noch, wenn die Palladiumelektrode vorher durch Zersetzen in einer Chlorplatinlösung mit Platinschwarz überzogen ist. Dabei zeigt sich in sehr beträchtlichem Maasse das sogenannte „Werfen" der Platten: zunächst wird die der positiven Elektrode zugekehrte Seite konvex, dann wird sie gerade, um schliesslich, wenn die Aufnahme des Wasserstoffs sich dem Maximum nähert, konkav zu werden.

Eben solches Werfen zeigt, wenn auch in geringerem Grade, das Gold bei Aufnahme von Wasserstoff. Am stärksten tritt es ein, wenn das Elektrolyt eine Lösung salpetersauren Mangans ist[56]).

Nickel als negative Elektrode nimmt das 165fache seines Volumens von Wasserstoff auf, doch müssen die Nickelplatten porös sein; feste Massen haben diese Fähigkeit nicht.

Dass Bleiplatten als negative Elektroden eine grosse Menge Wasserstoff aufnehmen, ist wohl zuerst von Sinsteden[57]) beobachtet; er fand das schwammige Blei an einer solchen Elektrode. Man glaubte früher, so Ritter l. c. und Brugnatelli[58]), dass diese schwammigen, braunschwarzen Bildungen auf der Entstehung eines Hydrürs beruhten; dementsprechend sprach man von Silber-

[54]) Pogg. Annal. 159, p. 416. 1876.
[55]) Wiedemann: Lehre von der Elektr. II, p. 543. 1894.
[56]) Gouy.: Wied. Beiblätter 7, p. 713. Volta: ib. 8, p. 133.
[57]) Pogg. Annal. 92, p. 1. 1854.
[58]) Gilb. Annal. 23, p. 194.

hydrür, Goldhydrür etc. Doch das ist nicht der Fall. Schon durch das Reiben der Platten erzeugt sich der frühere Metallglanz wieder, und es zeigt sich, dass sich die Metalle nur in einem Zustand sehr feiner Zertheilung befinden. Dasselbe fand Sinsteden bei dem schwammigen Blei; es ist also keine chemische Verbindung, sondern eine Art Lösung, die sich dort bildet. Das beweisen besonders auch solche Bildungen, die sich leicht von der Platte ablösen und dann die verdünnte Säure färben, wie das zuerst von Ritter bei Goldelektroden beobachtet wurde, wo sich am negativen Pol das angesäuerte Wasser braungelb färbte.

Bei dieser Aufnahme des Wasserstoffs seitens der Elektroden ist aber ein Unterschied zu beachten: während Palladium, aber auch Platin, Gold etc. bei häufiger Wiederholung dieses Vorganges stets abnehmende Mengen des Wasserstoffs okkludiren, nimmt die Aufnahmefähigkeit des Bleies allmählich bis zu einem Maximum zu; dann erst vollzieht sich derselbe Process wie bei jenen Metallen, nämlich der Zerfall der Elektroden, nur sehr viel langsamer wie bei jenen, so dass gerade hieraus sich die besondere Brauchbarkeit des Bleies für Polarisationselemente ergibt. Es muss aber betont werden, dass dies eingesehen zu haben nicht erst das Verdienst Planté's ist, sondern Sinsteden's[59]).

Wir erwähnen noch, dass auch Sauerstoff von den Elektroden aufgenommen wird, doch ist diese Aufnahme natürlich nur bei den Metallen zu erwarten, bei welchen keine Oxydbildung eintritt, also bei Platin und in beschränkter Weise bei Gold. Dass Platin Sauerstoff in Form von Ozon bis zum 700- ja 1000fachen seines Volumens aufnehmen kann, ist seit Davy bekannt. Doch tritt diese grosse Aufnahme nur ein, wenn das Platin im Zustand feiner Vertheilung sich befindet, also als Platinschwamm oder in feinen Spiralen. Sie spielt daher bei diesen festen Elektrodenplatten nur eine untergeordnete Rolle. Einen Zusammenhang zwischen Okklusion und Reibung vermuthet Koch[60]) in seinen Versuchen über die Aenderung der Reibung durch Polarisation, wobei er die Ansicht Aron's, als ob nur durch die Gase eine Abhebung der reibenden Flächen eintrete, zu widerlegen sucht.

---

[59]) Pogg. Annal. 92, p. 19.

[60]) Wiedem. Annal. 8, p. 92; 42, p. 77; vergleiche Waitz in Wiedem. Annal. 20, p. 285; Arons ib. 41, p. 473.

Auf die Bildung der Gaselemente durch Grove, sowie auf die Passivität des Eisens einzugehen[61]), ist hier nicht der Ort, obgleich sie mit der Polarisation zusammenhängen. Mit Polarisationselementen haben an sich die Gaselemente nichts zu thun, wenn auch von verschiedenen Forschern dieselben zur Erklärung der Polarisation herangezogen sind, sie haben darum theoretisch wohl Werth, doch stellen sie keinen Fortschritt dar in Bezug auf das uns hier interessirende Problem. Wir unterlassen es daher, den Gaselementen einen besonderen Raum der Darstellung zu widmen.

88. In Bezug auf die Theorie dieser Gaspolarisation muss nun von vornherein betont werden, dass ein Abschluss, der allgemein befriedigte, noch nicht erreicht zu sein scheint, da in jedem Einzelfalle so viele „Störungen" eintreten können, dass das theoretisch erwartete Resultat thatsächlich nicht erkannt werden kann. Ich gebe trotzdem zunächst die Ostwald'sche[62]) Theorie wieder. Zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode besteht von vornherein ein Spannungsunterschied, welcher eine elektrische Doppelschicht hervorruft (cf. § 60). Versucht man nun den Spannungsunterschied zwischen Metall und Elektrolyt zu vergrössern, so wird das Gleichgewicht gestört. Hat man dem Metall eine höhere + Spannung gegeben, so verlassen positiv geladene Ionen so lange die Elektrode, bis wieder Gleichgewicht besteht; erniedrigt man die Spannung der Elektrode, so treten Kationen aus der Lösung zur Elektrode. Ist die Substanz der Ionen gleich der der Elektroden, so vollzieht sich dieser Vorgang ohne Concentrationsänderung. — Ist aber zwischen Kationen und Elektrode Verschiedenheit, und nehmen wir an, dass gar keine Kationen von der Kathode in das Elektrolyt gehen, so bildet sich unter Vorhandensein einer niedrigen Spannung an der Elektrode eine Doppelschicht aus, indem sich Anionen im Elektrolyt in hinreichender Menge um die Elektrode lagern. Der hierzu nothwendige Energieaufwand bedingt ein alsbaldiges Eintreten eines Gleichgewichtszustandes. Ebenso kann man durch Verminderung des Potentials der Elektrode, einmalige Elektricitätsbewegungen durch Entfernen der Anionen bewirken, aber das lässt sich nur bis zu dem Werth des Spannungsunterschiedes fortsetzen, welcher der Spannungsdifferenz zwischen

---

[61]) Vergleiche hierüber: Hoppe, Gesch. der Elektricität, p. 288 u. 296.
[62]) Ostwald, Allgem. Chemie II.

Elektrolyt und dem Metall des Kations entspricht; geht man weiter herunter, so werden die Kationen + Elektricität an die Elektroden abgeben, und die Kationen scheiden sich metallisch an der Elektrode ab und sie behält einen konstanten Spannungsunterschied gegen das Elektrolyt. Das ist der Polarisationswerth bei kathodischer Polarisation. Ist das Elektrolyt eine Säure, so ist Wasserstoff das Kation, und der Grenzwerth wird erreicht in dem Spannungsunterschied zwischen der mit Wasserstoff beladenen Elektrode und dem Elektrolyt, d. h. er ist konstant für alle Elektroden, die nicht in der Säure löslich sind.

Analog vollzieht sich die anodische Polarisation. Ist das Metall in einer Lösung seines Salzes, so entsteht keine Aenderung der Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt. Ist die Elektrode indifferent, z. B. Kohle in Chlorwasserstofflösung, und sei dieselbe durch irgend welchen Umstand + gegen HCl, so überzieht sie sich mit einer Schicht Chlorionen, welche so die äussere Hülle der Doppelschicht darstellt. Durch Zufuhr + Elektricität zur Kohle wird die Schicht dichter, bis die Potentialdifferenz erreicht ist, welche zwischen der mit Chlor bei dem gegebenen Drucke beladenen Kohle und dem Elektrolyten besteht; dann ist das Maximum der Polarisation erreicht. — Ist die Anode nicht indifferent, sondern ein Metall, z. B. Kupfer, so lösen sich einige Kupferionen und gehen in Lösung, bis ihr Gegendruck gegen die Lösungstension der von aussen dem Kupfer zugeführten Spannung entspricht. Ist die Lösung gesättigt, so ist weitere Steigerung nicht mehr möglich, dann ist das Maximum der Polarisation erreicht.

89. Dieser ideale Verlauf der Polarisation wird nun durch mancherlei „Störungen", d. h. sekundäre Erscheinungen, beeinflusst, so dass unter Umständen das Gegentheil von dem herauskommen kann, was man vermuthete. Vor Allem ist die Okklusion an den Elektroden ein wichtiger Faktor, auf dessen Bedeutung v. Helmholtz[63]) für die Erklärung abnormer Polarisation hinweist. Hand in Hand mit dieser Okklusion geht die Koncentrationsänderung des Elektrolyten an den Elektroden, besonders wenn man mit Warburg (l. c.) die verschiedenen Grade der Löslichkeit der Metalle gegen die Lösung berücksichtigt. Endlich kommt durch die Möglichkeit verschiedener sekundärer chemischer Wir-

[63]) Wiedem. Annal. 34, p. 737. 1888.

kungen ein variabeles Element in das Resultat, z. B. kann der Sauerstoff mit H die gewöhnliche Bildung von Wasser eingehen, andrerseits aber wird der neutrale Sauerstoff, wenn er an der Kathode ein Aequivalent negativer Elektricität erhalten hat, mit 2 Atomen Wasserstoff zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 schreiten, wie Richarz[64]) nachgewiesen hat. Besonders mehrbasige Säuren zeigen bei ihrer Elektrolyse, also auch bei ihrer Bedeutung für die Polarisation, auffallende Abhängigkeit von der Koncentration der Lösung. Die für alle elektrolytischen Erscheinungen so wichtige Schwefelsäure zeigt z. B. bei koncentrirten Lösungen, dass nicht das Anion SO_4, sondern HSO_4 zur Anode geht und dort nach Abgabe seiner negativen Ladung als HSO_4 resp. $H_2S_2O_8$ unelektrisch fortgeht und eventuell in Schwefelsäure und ozonisirten Sauerstoff zerfällt.

Nach alledem lässt sich über die Grösse der Polarisation ohne experimentelle Prüfung mit Sicherheit keine vorgängige Angabe machen und harren auf diesem Gebiete noch viele Fragen der Erledigung.

90. Um die Thatsache, dass eine schwache elektromotorische Kraft in der Polarisationszelle wohl im Stande ist, die Elektroden zu polarisiren, aber nicht ausreicht, einen Strom zu unterhalten, sondern dass eine sichtbare Abscheidung der Gase erst bei bestimmter Stärke der primären Stromquelle, welche bei verdünnter Schwefelsäure ca. 1,6 V. beträgt, eintritt, zu erklären, kann man nach den Le Blanc'schen[65]) Untersuchungen annehmen, dass den Ionen eine bestimmte „Haftintensität" für ihre elektrische Ladung zukommt, so dass ein Potential vorhanden sein muss, um sie an den Elektroden zu entladen und so entweichen zu lassen. Diese Haftintensität ist für die Kationen gleich der Potentialdifferenz zwischen dem Metall und Elektrolyt (s. d. Theorie von Ostwald, § 88). Demgemäss hätten Mg, Zn, Cd, Fe eine positive, Pb, H, Cu, Hg, Ag eine negative Haftintensität. Auch die Anionen, welche sich direkt ohne sekundäre Zersetzung abscheiden, wie J, Br und Cl, folgen diesem Gesetze. Hat man indifferente Elektroden, so ist zur Elektrolyse also nöthig, diesen eine Potentialdifferenz zu geben, die grösser ist als die algebraische

---

[64]) Verh. d. phys. Gesellsch. Berlin 1887. H. 12, p. 83. Zeitschr. f. phys. Chemie 4, p. 18. 1889.

[65]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, p. 299. 1891; 12, p. 333. 1893.

Summe der Haftintensitäten der Ionen. Hat man in der Lösung mehrere Elektrolyte mit gleichem Anion und läfst die elektromotorische Kraft der primären Stromquelle von kleinen Werthen ansteigen, so werden sich die Kationen in der Reihenfolge ausscheiden, dass die mit geringer Haftintensität zuerst, danach die mit grösserer Haftintensität die Ausscheidung beginnen.

Le Blanc hat für eine grosse Reihe von Salzen und Säuren die Grenzwerthe bestimmt, bei welchen eine wirkliche Zersetzung eintritt. Bezeichnet man mit P die elektromotorische Kraft der Stromquelle, mit π die der Zersetzungszelle, so ist freilich bei den kleinsten Werthen von P eine Polarisation zu konstatiren, die nahezu gleich der Kraft P ist, aber bei wachsendem P mehr und mehr hinter dem Werthe von P zurückbleibt. Erst bei einem bestimmt grossen P, dem „Zersetzungswerte", tritt dauernder Stromschluss ein. Diese Zersetzungswerthe sind z. B. für: $ZnSO_4 = 2{,}35$ V, $Pb(NO_3)_2 = 1{,}52$ V, $AgNO_3 = 0{,}7$ V, $CdSO_4 = 2{,}03$ V, $CdCl_2 = 1{,}88$ V, $H_2SO_4 = 1{,}67$ V. Bei allen Säuren, welche Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden ausscheiden, ist der Zersetzungswerth unabhängig von dem Grade der Verdünnung. Für alle metallausscheidenden Lösungen ergab sich für die kathodische Polarisation, dass der Potentialsprung an der Kathode, sobald der „Zersetzungswerth" erreicht ist, gleich der Potentialdifferenz ist, welche das ausgeschiedene Metall gegen die Lösung hat. Cd in $CdSO_4$ Lösung hat z. B. den Werth + 0,16 V, das ist auch der Werth des Potentialsprungs an der Kathode, wobei es gleichgültig ist, aus welchem Material die indifferente Elektrode besteht. Ehe der „Zersetzungswerth" des Potentials an der Kathode erreicht war, fand auch ein Potentialsprung durch Abscheidung von Metall statt, aber geringer als der dem Metall zukommende Werth, da dasselbe nicht hinlänglich koncentrirt ist. Dass es eines bestimmt starken Ueberzuges des niedergeschlagenen Metalles bedarf, bis dieser normale Werth des Potentialsprunges erreicht wird, hat Oberbeck[66]) bereits nachgewiesen. Sobald diese „Massigkeit" des Metallniederschlages erreicht ist, bleibt π konstant, vorausgesetzt, dass die Koncentration der Lösung konstant bleibt; denn, bezeichnet man mit D den Lösungsdruck des Metalles, mit d den osmotischen Druck der Metallionen, so gilt auch für π die Nernst'sche Gleichung: $\pi = \frac{R\,T}{n\,\varepsilon_0} \ln \frac{D}{d}$.

[66]) Wiedem. Annal. 31, p. 336. 1887.

An der Anode vollzieht sich gleichzeitig ein ganz analoger Process. Wird dort z. B. Sauerstoff ausgeschieden, so wächst auch die Koncentration des ausgeschiedenen neutralen Gases und erreicht das Maximum seiner Koncentration, und damit das Maximum seines der weiteren Zersetzung entgegen wirkenden Lösungsdruckes, wenn die Lösung gesättigt ist. Ist an beiden Elektroden das Maximum erreicht, so kann ein weiteres Wachsen der Polarisation nur durch die Aenderung der Koncentration, d. h. des d, erreicht werden.

Die auf Grund dieser Theorie geforderte Möglichkeit, aus einer Lösung mit verschiedenen Salzen die Metalle in der Reihenfolge ihrer Zersetzungswerthe auszuscheiden, hat Freudenberg[67]) nachgewiesen, indem er aus einer Lösung von Kupfer- und Kadmiumsalzen durch einen Strom, dessen EMK unter dem Zersetzungswerth des Kadmiumsalzes war, zunächst alles Kupfer ausschied und bei Zuschalten einer EMK dann das Cd erhielt.

In analoger Weise behandelt Le Blanc auch die Elektrolyse[68]) mit gasförmigen Ionen, z. B. angesäuertes Wasser. Le Blanc plaidirt dabei für die primäre Zersetzung des Wassers, da kein Arbeitsverlust bei der Zersetzung eintrete, was auf das Fehlen sekundärer Zersetzung schliessen lasse. Von allgemeiner Wichtigkeit ist auch der Nachweis, dass die Polarisationserscheinungen in der Zelle additiv sind, so dass aus gemessener Gesammtpolarisation und kathodischer Polarisation die anodische als Differenz sich ergiebt. —

Eine rein thermodynamische Berechnung über die galvanische Polarisation von Jahn und Schönrock[69]), sowie eine Bestimmung der bei der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistenden Arbeit, sowie über die an den Elektroden der polarisirten Zersetzungszellen lokalisirten Wärmetönungen von Jahn[70]) haben eine eklatante Bestätigung der Le Blanc'schen Untersuchungen ergeben. Ohne ausführlich auf diese vortrefflichen Arbeiten einzugehen, will ich nur erwähnen, dass ausser den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik nur die Annahme der Dissociation der Elektrolyte in den Lösungen dieser Berechnung zu Grunde liegt. Die Rechnungen werden mit zahlreichen Messungen ver-

[67]) Zeitschr. f. phys. Chemie 12, p. 97. 1893.
[68]) Le Blanc, Elektrochemie. 1896.
[69]) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 16, p. 45. 1895.
[70]) ib. Bd. 18, p. 399. 1895.

glichen und gute Uebereinstimmung erzielt. In Bezug auf die Wasserzersetzung zeigt sich, dass durch die Polarisationsberechnung nicht die Entscheidung getroffen werden kann zwischen primärer und sekundärer Zersetzung, da die Werthe für die sekundären Vorgänge aus der Schlussformel herausfallen. In Bezug auf die Ionisirung der Atome findet Jahn, dass der Uebergang einer Molekel gasförmigen Wasserstoffs in zwei gelöste Wasserstoffionen oder umgekehrt von keiner nennenswerthen Wärmetönung begleitet ist, dass ferner die Ionisirungswärme der Metalle gleich der Auflösungswärme in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure ist.

91. Noch sei es gestattet, auf zwei Methoden hinzuweisen, welche eine exakte Messung der Polarisationskapazität gestatten, ein Problem, welches nach den früheren Methoden nicht einwandsfrei gelöst war. Wien[71]) ändert die Methode von Kohlrausch so ab, dass er die Polarisationszelle mit dahinter geschalteter variabeler Selbstinduktion in einen Zweig der Brückenkombination schaltet, während in den drei andern induktionsfreie Widerstände liegen. In dem Brückenzweige befand sich ein optisches Telephon, welches auf 64 oder 128 oder 256 Schwingungszahlen per sec. eingestellt war. Wenn das Telephon Verschwinden des Stromes anzeigt, so dass also $w_1 \cdot w_4 = w_2 \cdot w_3$ ist, so ist die „Kapazität" der Elektrode $C = \frac{1}{n^2 \cdot p}$, wo p die Selbstinduktion, n gleich $\pi \cdot$Schwingungszahl des Wechselstroms bedeuten, der von einem Induktorium geliefert wurde. Dabei zeigte sich, dass die Zersetzungszelle stets mehr Widerstand besass, als aus Dimension und Leitfähigkeit der Flüssigkeit folgen würde; diese Widerstandsvermehrung mag mit Δw bezeichnet werden, dann ergab sich, $n \cdot C \cdot \Delta w$ war konstant. Es lässt sich das erklären durch die Annahme, dass in der Zelle Elektrolyse stattfand, wodurch ein Energieverlust bedingt wäre. Bei höheren Schwingungszahlen, z. B. bei Anwendung des Nernst'schen Induktoriums (und Hörtelephon), verschwindet der Einfluss von Δw mehr und mehr.

Die Nernst'sche Methode[72]), nach welcher Gordon gemessen hat, besteht aus einer Wheatstone'schen Messbrücke mit den Drahtenden a + b, und den beiden Zweigen 1) mit der

---

[71]) Wiedem. Annal. 58, p. 37. 1896.

[72]) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 163. 1896.

elektrolytischen Zelle (Widerstand = w), 2) mit einem Kondensatorsatz C und hintergeschalteten induktionsfreiem Widerstand W; den Strom liefert ein Induktorium. Im Brückendraht liegt ein Telephon. Verschwindet der Strom, so ist $\frac{a}{b} = \frac{W}{w} = \frac{P}{C}$, wo P die Polarisationskapazität der Zelle ist.

C. Polarisation durch Neubildungen an den Elektrodenplatten.

92. Wir wenden uns nun den chemischen Wirkungen auf den Elektrodenplatten selbst zu, die uns speciell dann interessiren, wenn durch die Veränderung ein nicht nur momentaner Zustand, sondern eine Veränderung in der elektromotorischen Stellung der Platten eintritt. Die erste Beobachtung und im Wesentlichen richtige Auffassung der Erscheinung rührt auch hier von Ritter (l. c.) her, der bei der Anwendung von Zink und Kupfer als erregende Metalle in angesäuertem Wasser auf die Bildung von Zinkoxyd hinwies, welches eine Zeit lang die Zinkplatte bedeckte, um dann abzufallen. Da Ritter das Zinkoxyd, wie alle Metalloxyde, als einen schlechten Leiter für Elektricität erkannt hatte, schrieb er dieser Bildung die Verminderung der Kraft der Säule zu, und er und Gilbert betonen wiederholt die Nothwendigkeit nicht nur des Abreibens, sondern sogar des Abfeilens der Zinkplatten. Obwohl sich dies bei allen Platten, die für galvanische Elemente verwendet wurden, in mehr oder weniger hohem Grade nöthig zeigte, blieb diese Frage doch lange Zeit unberührt.

Man beschäftigte sich in Bezug auf Veränderung der Elektroden mehr mit der Metallfällung, und dabei erhielt man eine Reihe auch für unsere Betrachtung wichtiger Beobachtungsresultate. Es ist in erster Linie zu nennen die Bildung von Superoxyden, welche bei den meisten Beobachtern unter gleichzeitiger Bildung sogenannter Wasserstoffmetalle beobachtet wurde. Ich habe schon erwähnt, dass diese Bildung von Hydrüren bei den meisten Metallen nicht eintritt; dagegen bildet sich allerdings

Tellurwasserstoff[1]) und Antimonwasserstoff[2]), wie Ritter und Ruhland zuerst nachwiesen.

Brugnatelli stellte als Elektroden in Wasser zwei Silberdrähte, und beobachtete, wie beide beim Durchgang des Stromes sich in eine schwärzliche Substanz verwandelten. Bei Untersuchung der beiden Drähte erwies sich der Ueberzug am positiven Drahte als Silbersuperoxyd, der am negativen als Wasserstoffsilber; letzteres war schwammig, d. h. es war Wasserstoff okkludirt.

Kastner besonders verwendet auch das Blei als Elektroden; die positive Bleielektrode überzieht sich mit Bleisuperoxyd, welches schöne, braune, glänzende, nie schuppige Ueberzüge bildet, an der negativen Elektrode findet er Bleiwasserstoff, das ist schwammig und zeigt eine Volumenvergrösserung. Das sind beachtenswerthe Resultate aus dem ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts, und es ist nur bedauerlich, dass diese Bildungen nicht auf ihr elektromotorisches Verhalten geprüft wurden, dann würde sich schon damals ergeben haben, was 50 Jahre später erst Sinsteden fand.

93. Freilich sind Beobachtungen der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Bildungen auch bald gefolgt, doch ohne dass der Zusammenhang zwischen diesen Veränderungen und den beobachteten sekundären Strömen erkannt wäre. Es sind das die Erscheinungen der Umkehrung der Polarität in Elementen aus zwei Metallen in einer Flüssigkeit während des Stromschlusses, wie sie zuerst von Pfaff[3]) und ausführlicher von Avogadro[4]) beobachtet wurden; nach Letzterem werden sie die Avogadro'schen Umkehrungen genannt. Er fand, dass folgende Metallpaare: Blei und Wismuth, Blei und Zinn, Eisen und Wismuth, Kobalt und Antimon beim Eintauchen in koncentrirte Salpetersäure im ersten Augenblick eine entgegengesetzte Ablenkung der Nadel bewirkten, als einige Augenblicke nachher. In verdünnter Säure findet diese Umkehr der Polarität nicht statt, und die Ablenkung ist dauernd dieselbe wie die, welche in koncentrirter Säure während der ersten Augenblicke stattfindet. Wegen der hier beobachteten Einwirkung

[1]) Ritter: Gehlen's Journal 5, p. 445; cf. Davy: Schweigg. Journal 5, p. 348; Kastner: Kastner's Archiv 6, p. 440; Brugnatelli: Gehlen's Journ. 1, p. 71; Fischer: Kastner's Archiv 16, p. 218.

[2]) Ruhland: Schweigg. Journ. 15, p. 417.

[3]) Gehlen's Journal 5, p. 95. 1808.

[4]) Ann. de Chim. et de Phys. 22, p. 361. 1823.

der koncentrirten Säure brachte man naturgemäss diese Erscheinung in Verbindung mit der schon früher von Keir, später aber besonders von Wetzlar untersuchten Verschiedenheit der Wirkung zwischen Eisen und Salpetersäure, der sogenannten Passivität des Eisens. Man konnte aber das eine ebensowenig wie das andere richtig erklären.

94. Andere Versuche, welche zu derselben Gruppe gehören, waren durch Fechner[5]) gesammelt und eine Erklärung dafür gefunden, welche, auf richtiger Bahn fortschreitend, diesen Vorgang enthüllte und schliesslich zur Bildung von solchen Polarisationsbatterien führte, die nicht auf Gaspolarisation beruhten.

Wenn man eine Säule aus Eisen und Kupfer in einer Salzlösung oder verdünnter Säure herstellt, so ist das Eisen positiv gegen die Kupferplatte. Nimmt man statt dessen die genannten Metalle in koncentrirter Schwefelleberlösung, so ist umgekehrt Kupfer positiv gegen Eisen. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt Kupfer Silber, oder statt Eisen Wismuth nimmt. Aus einer ganzen Reihe analoger Versuche ergibt sich, „dass die Flüssigkeiten nur insofern die Polarität einer Kette umzukehren vermögen, als sie die Metalle in der Art verändern, dass diese Umkehrung von hierdurch zugleich verändertem elektromotorischem Verhältniss der Metalle gegen einander abhängig gemacht werden kann".

Verfolgen wir die verschiedenen Möglichkeiten bei der Kombination Eisen-Kupfer, so ist in koncentrirter Schwefelleberlösung dauernd das Kupfer positiv gegen Eisen, in stark verdünnter Säure negativ. Dazwischen giebt es einen weiten Spielraum für Verdünnungsgrade, bei welchen in den ersten Momenten nach dem Eintauchen die Polarität des Kupfers negativ ist, allmählich abnimmt bis 0 und dann langsam positiv wird, oder auch durch einen plötzlichen Sprung vom negativen zum positiven Charakter übergeht. Doch zeigt sich, dass diese Avogadro'sche Umkehrung ganz unabhängig von dem Vorhandensein des Stromes ist und bei offener Kette gerade so gut erfolgt. Im vorliegenden Beispiel ist es nur nöthig, die Kupferplatte allein eine Zeit lang in die verdünnte Lösung zu stellen; schliesst man dann nach Einsenken einer Eisenplatte den Strom, so zeigt das Kupfer gleich den positiven Charakter. Es zeigt sich also, dass der Strom an diesem Phänomen unschuldig ist und die Wirkung der Säure die

---

[5]) Schweigg. Journ. 53, p. 61 u. p. 129 und Lehrb. d. Physik III, p. 93.

Oberfläche des Kupfers so schnell verändert, dass dadurch eine Veränderung in der elektromotorischen Stellung desselben bedingt ist. Es hängt daher das Eintreten einer jener drei Modalitäten lediglich von den wirkenden chemischen Kräften ab. Wir haben es also bei diesen Untersuchungen nicht mit Polarisation zu thun, und doch haben sie für dieselbe eine grosse Bedeutung, indem sie zeigen, wie durch eine Oberflächenveränderung der Elektroden die elektromotorische Stellung der Metalle geändert wird. Die Fechner'sche Tabelle[6]) über die Metalle, welche beim Eintauchen in koncentrirte Flüssigkeit eine veränderte Polarität gegenüber der beim Eintauchen in verdünnte Lösung zeigen, mag hier folgen:

Flüssigkeit	+ Metall	— Metall
Koncentrirte Schwefelleberlösung	Silber	Blei, Zinn, Eisen, Antimon
„ „	Kupfer	Blei, Zinn, Eisen, Silber, Antimon
„ „	Zinn	Blei
„ „	Antimon	Eisen
„ „	Wismuth	Eisen
rauchende Salpetersäure	Antimon, Wismuth, Kupfer, Silber	Eisen
„ „	Zinn	Blei
„ „	Kupfer	Wismuth
„ „	Kupfer	Antimon
Nordhäuser Vitriol	Wismuth	Antimon
rauchende Salzsäure	Wismuth	Antimon
„ „	Kupfer	Antimon
gesättigte Salmiaklösung	Eisen	Zinn
„ „	Kupfer	Wismuth
koncentrirte Kupfervitriollösung (säuerlich reagirend)	Zinn	Blei
„ „	Eisen	Blei
„ „	Wismuth	Antimon
„ „	Kupfer	Antimon
neutrale und saure salpetersaure Silberlösung	Eisen	Silber
koncentrirte Kleesäure- oder Weinsteinsäurelösung	Zinn	Blei
Ammoniaklösung	Zinn	Kupfer[7])
„	Eisen	Kupfer
koncentrirte Schwefelsäure	Kohle	Platin
Königswasser (erwärmt)	Platin	Kohle.

[6]) Fechner, Lehrbuch der Physik III, 2. Aufl., p. 101.

[7]) Die folgenden Beobachtungen sind von de la Rive: Schweigg. Journ. 53, p. 418.

Bei allen diesen Beispielen tritt bei einem gewissen Verdünnungsgrade der Lösung eine Avogadro'sche Umkehrung ein, und in ganz verdünnten Lösungen haben die Metalle ein gerade entgegengesetztes Verhalten wie das in der Tabelle angegebene. Es ist hier nicht der Ort, auf die weiteren Beobachtungen einzugehen; auch die späteren Beobachtungen haben nur bestätigt, dass man es mit einer durch die chemische Wirkung bedingten Oberflächenveränderung zu thun hat.

Wenn nun schon von Fechner richtig erkannt war, dass die chemische Wirkung der Lösung bei beiden oder bei der einen Metallplatte eine Oberflächenveränderung hervorrief, sei es durch Bildung einer Gasschicht oder durch Oxydation etc., und dass diese neue Oberfläche eine andere Stellung in der Spannungsreihe bedingte, so war es selbstverständlich, dass die elektrochemische Oberflächenveränderung, wie sie thatsächlich schon längst bekannt war, auch derartige Polaritätsumkehrungen liefern musste, d. h. Polarisationsströme, die nicht von der Gasansammlung an den Platten, oder wenigstens nicht ausschliesslich von derselben veranlasst wurden. Schon die Daniell'sche Polarisationsbatterie bedeutet hier einen Fortschritt.

95. Daniell[8]) schickte den Strom eines aus Platin und amalgamirtem Zink in verdünnter, etwas mit Salpetersäure gemischter Schwefelsäure bestehenden Elementes durch eine Zersetzungszelle, welche mit Jodkaliumkleister gefüllt war und als Elektroden eine Zink- und eine Platinplatte hatte. Er verband das Zink des ersten Elementes mit dem Zink der Zersetzungszelle, ebenso Platin mit Platin. Der eigene Strom des Jodkaliumkleisterelementes ging also dem der primären Zelle entgegen, war aber schwächer, so dass durch den ersten Strom eine Zersetzung des Kleisters stattfand und an der Platinplatte reichlich Jod niedergeschlagen ward. Wurde nun das zweite Element, die Zersetzungszelle, allein geschlossen, so stand der jetzt erzeugte Polarisationsstrom dem durch die elektromotorische Kraft Zink-Kleister-Platin gegenüber, und es wurde durch den jetzt an der Platinplatte gebildeten Wasserstoff das vorher abgeschiedene Jod wieder resorbirt.

96. Wir haben schon mehrfach die Bildung des Bleisuperoxydes hervorgehoben, auch die Feinheit der Ueberzüge sowie die stark negative Stellung des Superoxyds erwähnt. Nobili zeigte

[8]) Pogg. Annal. 42, p. 265. 1837.

an diesen feinen Ueberzügen die Newton'schen Farben. Schönbein[9]) bestimmte die Stellung des Superoxyds in der Spannungsreihe; desgleichen beschäftigte sich de la Rive[10]) mit dem Bleisuperoxyd. Am ausführlichsten nach dieser Richtung sind die Versuche Wheatstone's[11]), welcher in einer Arbeit über die elektromotorische Kraft verschiedener Kombinationen für ein Element auch auf die Anwendung des Superoxyds als positive Platte kommt, nachdem er vorher das allgemeine Resultat abgeleitet hat, dass die elektromotorische Kraft eines Elementes erhöht wird, wenn das Elektrolyt dasjenige Metallsalz in Lösung enthält, dessen Metall die Kathode bildet. Er beobachtete an einem Galvanometer, welches ihm bei Anwendung eines Elementes aus amalgamirtem Zink und Kupfer in Kupfervitriollösung einen Skalen-Ausschlag von 30 Theilen ergab. Ersetzt er das Element durch ein solches aus Zinkamalgam, verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, so erhält er 68 Theile Ausschlag; bei Benutzung von Amalgam of potassium statt Zinkamalgam erhält er 98 Theile; für Zinkamalgam-Schwefelsäurelösung-Mangansuperoxyd erhält er 54, und bei abermaliger Ersetzung des Zinkamalgams durch Amalgam of potassium erhält er 84 Theile Ablenkung. Dagegen liefert eine Platinplatte mit einer solchen Peroxydplatte nur geringen Strom, aber es wird hier an der negativen Seite das Peroxyd durch den

---

[9]) Phil. Mag. S. III, t. 12, p. 225. 1838.

[10]) Archives de l'électricité No. 7. 1843.

[11]) Phil. Transact. 1843. I, p. 303. Ich gebe die hierher gehörende Stelle p. 316 im Originaltext: A still higher electromotive force may be obtained by employing, in conjunction with the amalgam of potassium, a platinum plate covered with a film of peroxide of lead. Such a plate is easily prepared by making it the positive electrode in a decomposing cell, charged with a solution of acetate of lead. The peroxide of manganese was deposited on a platinum plate, which formed the positive electrode of a decomposing cell containing a solution of chloride of manganese. A weak current is produced by employing a clean platinum plate in conjunction with one covered with the peroxide, in which combination the former acts the part of zink. In this case the positive metal undergoes no chemical action, but on the negative side the peroxide is reduced by the evolved hydrogen.

Die Beobachtungen sind folgende:

Amalg.	of	zink	Dilute	sulph.	acide	Peroxide	of	lead		68	turns.
„	„	potassium	„	„	„	„	„	„		98	„
„	„	zink	„	„	„	„	„	manganese		54	„
„	„	potassium	„	„	„	„	„	„		84	„
„	„	zink	Kupfervitriol			Kupfer				30	„

entstehenden Wasserstoff reducirt. Den Ueberzug von Superoxyd stellt Wheatstone auf der Platinplatte dadurch her, dass er dieselbe zur positiven Elektrode in einer Zersetzungszelle macht, welche entweder eine Lösung von Bleiacetat oder Manganchlorid enthält. Zur Formirung eines sekundären Elementes kommt Wheatstone aber nicht. Das muss betont werden, um Missverständnissen vorzubeugen.

97. Während die zahlreichen Versuche über Polarisation in dem Zeitraum bis 1860 sich fast ausschliesslich mit Gaspolarisation beschäftigen, und die nicht minder zahlreichen Arbeiten über Veränderung der Elektroden durch Ablagerung fester Schichten, d. h. über Metallfällung aus Salzlösungen, die dadurch erzeugte Polarisation ganz ausser Acht lassen, ist nur die eine Arbeit Sinsteden's[12]) auf der bezeichneten Bahn fortgeschritten, und dessen Resultate sind sehr wenig beachtet, weil sie nur so nebenbei angegeben sind in einer Untersuchung, die der Leistung von magnetelektrischen Strommaschinen gewidmet ist. Sinsteden untersuchte die chemische Wirkung des gleichgerichteten Stromes einer solchen Maschine in mehreren hintereinander geschalteten Voltametern und fand entgegen früheren Meinungen sehr starke Zersetzung, so dass die Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure sehr stark angegriffen wurden, indem sich nicht etwa ein Oxyd bildete, sondern kleinste Theile des Platin abgelöst wurden und zu Boden fielen. Voltameter, welche einen solchen Strom lange Zeit ertragen hatten, zeigten einen auffallend kleinen Polarisationsstrom; das war natürlich, da die Zersetzungsgase mit den abfallenden Platintheilen ebenfalls die Platten verliessen.

Als Sinsteden nun zwei Voltameter mit Silberelektroden in Schwefelsäurelösung (40 Tropfen reiner Säure auf 12 Unzen Wasser) ganz kurze Zeit von einem solchen magnetelektrischen Strom durchlaufen liess, bestätigte er zunächst die oben erwähnten Beobachtungsresultate Ritter's, die übrigens auch schon von Poggendorff[13]) wieder erhalten worden waren. Zunächst bekleideten sich die Silberplatten mit einem Gasschleier, darauf wurden die beiden positiven Platten schwarzgrau, die beiden negativen aber mit einem zarten grauen Ueberzug bedeckt, der rasch in eine sammetschwarze Färbung überging und sich jetzt

---

[12]) Pogg. Annal. 92, p. 1. 1854.
[13]) Pogg. Annal. 75, p. 341. 1848.

schnell verdickte, so dass er die Platten auf beiden Seiten wie ein zottiger Mantel, der durch auf- und durchstreichende Gasperlen mit vielen Löchern und Kanälen versehen war, bedeckte und zuletzt lappenartig von den Platten herabfiel. Dann sind die Platten wieder weisslichgrau und der Ueberzug bildet sich von Neuem. Wartete man das Abfallen dieser Schichten nicht ab, sondern unterbrach den primären Strom nach $^1/_2$ Minute Dauer, nachdem sich die negativen Elektroden eben geschwärzt hatten, und schloss nun das Voltameter direkt, so repräsentirte dasselbe eine sehr starke Ladungssäule, deren Strom Wasser zersetzte, Funken gab und zolllange Eisen- und Platindrähte schmolz. Die Ladung einer solchen Zelle erhält sich 15 Minuten lang in ziemlich gleichbleibender Stärke. — Auch den Unterschied in Bezug auf langsame und schnelle Entladung hat Sinsteden richtig beobachtet. Zwei solche Ladungselemente hinter einander geschaltet, entwickeln zusammen 5 Kubikcentimeter Gas in einer Zersetzungszelle bei ziemlich lange dauerndem Stromschluss. Verbindet man aber die Pole der Elemente durch einen kurzen Leitungsdraht, so sind die Elemente so schnell erschöpft, dass schon nach einer Minute kein Funken mehr zu erhalten ist, während freilich das Galvanometer, nachdem die Elemente eine Zeit lang ungeschlossen gestanden haben, noch längere Zeit einen Polarisationsstrom anzeigt.

Bleiplatten liefern in verdünnter Schwefelsäure einen ebenso starken und dauernden sekundären Strom wie die Silberplatten. Sinsteden benutzte Bleiplatten von 7 Zoll Länge und 4 Zoll Breite. Der magnetelektrische Strom verursachte zunächst auch hier an den Oberflächen beider Elektrodenplatten Ueberzüge von Gasen, dann bräunte sich die positive Platte durch einen dichten Ueberzug von Bleisuperoxyd, welcher die der negativen Platte zugekehrte Fläche ganz, die abgewandte nur an den Rändern bedeckte. Die negative Platte wurde dabei schwarzgrau, ohne dass sich jedoch wie beim Silber ein dicker Niederschlag auf sie absetzte. Auch während der Entladung behielten die beiden Bleiplatten die gleiche Farbe bei. Auch bei Nickelplatten zeigten sich analoge Erscheinungen, während bei Zinkplatten die Zersetzungszelle sehr bald durch den massenhaften, weissen Niederschlag unbrauchbar wurde.

In allen diesen Zellen kann die Entstehung der Polarisation gehindert werden dadurch, dass Kalilösung der Schwefelsäure zu-

gesetzt wird; dann bildet sich in grösseren Mengen Ozon und die Polarisation entsteht nicht, während bei den obigen Vorgängen kein Ozon entwickelt wird. Gemeinsam ist ferner diesen Ladungselementen, dass dieselben nur durch Metalle gebildet werden können, welche Superoxyde bilden. Dass die elektromotorische Kraft in der Polarisationszelle lediglich durch die Erzeugung des Bleisuperoxyds bedingt war, zeigt sich daran, dass eine auf chemischem Wege, etwa durch Einsenken einer Bleiplatte in ozonisirten Sauerstoff, erzeugte Superoxydschicht einer reinen Bleiplatte gegenüber nahezu die gleiche elektromotorische Kraft darstellt, wie jene durch Elektrolyse bewirkte Superoxydschicht. — Soweit Sinsteden. Obgleich er am Schluss dieser Abhandlung auffordert, den Antheil der positiven und negativen Platte an der Bildung des sekundären Stromes zu untersuchen, hat weder er noch ein Anderer diese Frage weiter verfolgt, bis Planté den Gegenstand wieder aufgriff.

Die Stärke dieser Polarisationselemente beruht darauf, dass das Bleisuperoxyd sich der mit Wasserstoff beladenen Platte gegenüber so bedeutend negativ verhält. Es ist das nicht nur der Wasserstoffschicht, sondern auch der freien Metallschicht gegenüber der Fall. Es hat schon Gmelin[14]) darauf aufmerksam gemacht, dass Superoxyde, speciell die von Mangan und Blei, sich in der Spannungsreihe als sehr elektronegative Metalle verhalten. Er giebt auch den Grund an: da sie Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten und daher eine Elektrolyse in dem Sinne einzuleiten streben, dass der Wasserstoff zu denselben gekehrt ist. — Wir sehen in diesen Bemerkungen Gmelin's und Sinsteden's die vollständige Grundlage der Akkumulatoren. Wenn beide auch nicht erkannt haben, dass das Wesen des Akkumulators in der Umkehrbarkeit der chemischen Processe bei Ladung und Entladung zu suchen ist. In der That repräsentirt das Daniell'sche Element auch einen Akkumulator, insofern bei der Stromlieferung durch das Element der chemische Process umgekehrt verläuft wie beim Durchgange eines Stromes durch dasselbe in entgegengesetzter Richtung. Während bei der Stromabgabe bekanntlich der chemische Process nach folgender Formel verläuft: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H$ und $2\,H + CuSO_4 = Cu + H_2SO_4$; wird,

[14]) Pogg. Annal. Bd. 44, p. 1 (spec. 11). 1838.

wenn ein Strom zur Kupferelektrode gesandt wird und zum Zink durch das Element geht, die Schwefelsäure am Kupfer zersetzt und der Vorgang stellt sich folgendermaassen dar: $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H$ und $2H + ZnSO_4 = Zn + H_2SO_4$. Dass dementsprechend Kupfer-Zink-Akkumulatoren möglich sind, wird, wie wir weiter unten sehen, zur Konstruktion solcher Sammler führen, wenn sich dieselben auch aus andern Gründen als unbrauchbar erweisen.

II.

Die Konstruktion der Akkumulatoren.

98. Planté[1]) wurde zum Studium der sekundären Elemente veranlasst durch einen Vorschlag Jacobi's, für die Telegraphie sekundäre Ströme zu verwenden. Ein Fingerzeig für ihn war auch die Bemerkung de la Rive's, dass Bleisuperoxyd zum Wasserstoff eine grosse Affinität besitze. Planté ersetzte daher die für die Gasketten und sekundären Elemente bis dahin üblichen platinirten Platinplatten durch Bleiplatten, und glaubte damit die elektromotorische Kraft dieser Elemente auf das zweieinhalbfache jener und auf das sechseinhalbfache von Elementen mit gewöhnlichen Platinelektroden gebracht zu haben. Die Messung, welche Planté mit einem Bunsen'schen Element anstellte, giebt ihm den ungefähr richtigen Werth von 1,5 eines Bunsen'schen Elementes. Auf Grund dieser Beobachtungen konstruirt Planté eine sekundäre Säule aus 9 Elementen mit einer Gesammtoberfläche von 10 Quadratmetern. Nach den Angaben in der ersten Veröffentlichung besteht jedes Element aus 2 Bleiplatten, die, durch ein dickes Tuch von einander getrennt zu einer Spirale aufgewickelt werden, welche in zehnprozentige Schwefelsäure getaucht wird. Zum Laden dieser Batterie verbindet er je 3 Elemente parallel und benutzt eine Ladungssäule von 5 Bunsen'schen Elementen, deren Zinkplatten 7 Centimeter tief in die Flüssigkeit tauchen. Schaltet man alle 9 Elemente hintereinander, so bedarf man zur Ladung 15 Bunsen'scher Elemente. Die so geladene

[1]) Compt. rend. t. 49. 1859, p. 402. t. 50. 1860, p. 640. t. 66. 1869, p. 1255.

Kette giebt dann einen momentan sehr starken Entladungsstrom, daher fasst Planté die Säule als einen „Kondensator" auf, jedoch nicht in dem Sinne wie Ritter, vielmehr ist sie ihm ein Arbeits-Ansammlungsapparat, indem sie gestattet, die während einer längeren Zeit von der primären Säule gelieferte Arbeit in einem Augenblicke zu entladen.

So richtig auch das Princip war, so muss doch betont werden, dass zunächst diese Konstruktion einen bedeutenden Anklang nicht fand, und viele Jahre hindurch hat dies Plante'sche Element, nur von Wenigen beachtet, eine technisch gar nicht vorhandene und wissenschaftlich geringe Rolle gespielt. Planté selbst studirte zunächst noch an seinem Elemente; die Zeit für die technische Verwendung war noch nicht da. Als dann, veranlasst durch die Erfindung des Dynamoprincips durch Siemens, die Elektrotechnik in weiteren Kreisen Beachtung und Anerkennung fand, wurde auch das Planté'sche Element wieder hervorgeholt, und zwar von Planté selbst. Und nun tritt eine Hochfluth von neuen, patentirten Akkumulatoren auf, welche ohne Ausnahme auf jene Sinsteden'sche Arbeit zurückgehen, zum grössten Theil aber direkt an Planté anlehnen. Diese Fluth hat offenbar ihren Höhepunkt gegenwärtig überschritten, indem eine grosse Anzahl von Patenten in dem harten Kampf ums Dasein das Feld anderen geräumt, und eine verhältnissmässig kleine Zahl sich in der Praxis in grösserem Maasse eingebürgert und gut bewährt hat. Wenn ich auf den folgenden Seiten nun nicht nur diese geringe Anzahl allein hervorhebe, sondern möglichst alle dabei leitend gewesenen Ideen charakterisire, so geschieht das um deswillen, weil einmal bei dem erklärlichen Bestreben praktischer Elektriker, neue Erfindungen zu machen, gar leicht schon früher gemachte und vergessene wieder von Neuem „erfunden" werden, zweitens aber auch, weil, wie z. B. das Tudor'sche Patent volle 6 Jahre, eine an sich brauchbare Konstruktion wegen fehlender kaufmännischer Vertreibung lange unbeachtet bleiben und dann durch geeignete Einführung plötzlich eine hohe Bedeutung erlangen kann.

99. Planté brachte seine Akkumulatoren selbst wieder in Erinnerung[2]) 1879 durch eine Monographie, in der er sich über den Vorgang im Akkumulator, und über die Behandlung desselben etwa folgendermaassen ausspricht. Die Vorzüge des Bleies sind

[2]) Recherches sur l'Electricité. 1879. Paris.

zweierlei Art: es ist erstens in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, zweitens vermag es eine sehr sauerstoffreiche Verbindung, das Bleisuperoxyd, zu bilden. Der Vorgang des Ladens ist demnach der, dass die beiden in verdünnter Schwefelsäure als Elektroden stehenden Bleiplatten die Zersetzungsprodukte der Flüssigkeit aufnehmen, und zwar wird die positive Platte, d. h. die, bei welcher während der Ladung der Strom eintritt, durch die Sauerstoffaufnahme in Bleisuperoxyd verwandelt, während auf der negativen Platte, wenn diese vorher oxydirt war, durch den Wasserstoff das Oxyd wieder zu metallischem Blei reducirt wird. War sie noch nicht oxydirt, so wird ein Theil des Wasserstoffs okkludirt, während der andere entweicht. In beiden Fällen aber wird die negative Platte durch das Laden nicht angegriffen, nur an der Oberfläche wird sie sowohl durch die Reduktion des Oxyds, wie auch durch die Okklusion für chemische Processe empfänglicher.

Der Vorgang des Entladens ist nach Planté folgender: Das sauerstoffreiche Bleisuperoxyd ist bestrebt, den Wasserstoff an sich zu reissen, es spielt also dieselbe Rolle wie das Kupfer im Volta'schen Element, während die vorher negative Elektrode die des Zinks übernimmt. Der Wasserstoff reducirt also das Bleisuperoxyd zu Blei, während an der negativen Elektrode zunächst Reduktion des Wasserstoffs, dann aber Bildung von Oxyd eintritt. — Im Grossen und Ganzen ist diese Ansicht wohl richtig. Allein in den Einzelheiten ist doch Mehreres durch spätere Untersuchungen richtiggestellt, worauf wir demnächst eingehen. Zunächst stützt Planté auf seine Anschauung und auf die praktischen Ergebnisse seiner Versuche folgende Vorschrift, die von seiner früheren Konstruktion etwas abweicht[3]), daneben aber eine neue Gebrauchsanweisung enthält, welche bei der ersten Publikation fehlte.

100. Zwei Bleiplatten (Fig. 6 a) von der früher angegebenen Grösse werden, getrennt durch 2 oder drei Kautschukbänder von 1 cm Breite und 0,5 cm Dicke, aufeinander gelegt und dann über einen Holzcylinder zu einer Spirale aufgewickelt, nachdem auf die obere Bleiplatte wiederum zwei Kautschukstreifen aufgelegt sind. Der Cylinder wird nun entfernt, und zwei Guttaperchastäbe, welche durch mässige Erwärmung weich gemacht sind, werden oben kreuzweise auf die Spirale gepresst, so dass die einzelnen

[3]) Compt. rend. t. 74. 1872, p. 592.

Metallplatten in die Stäbe eingedrückt werden. Erkalten nun die Stäbe, so schliessen sie die Spiralwindungen fest ein. Ebenso verfährt man auf der unteren Seite der Spirale und hat auf diese Weise die Windungen vollständig fixirt. Diese Spirale wird in ein Gefäss mit zehnprozentiger Schwefelsäurelösung gestellt und durch 2 Bunsen'sche oder 3 Daniell'sche Elemente geladen

Fig. 6a.

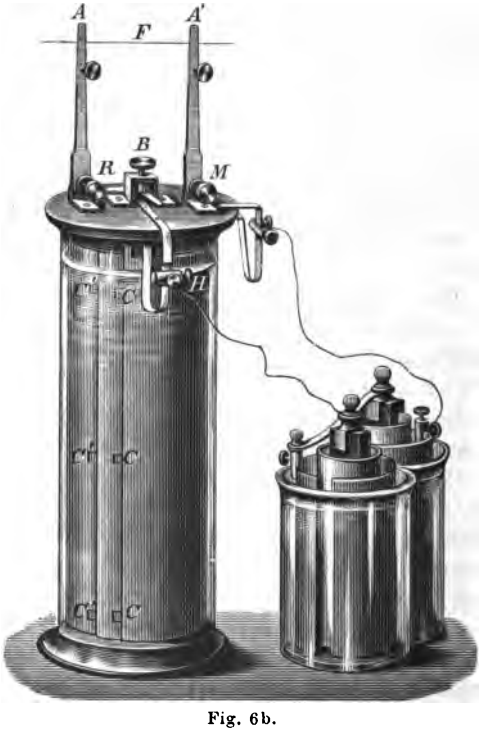


Fig. 6b.

(Fig. 6b). Es ist dadurch nur ein verhältnissmässig schwacher Strom zum Laden gegeben, allein ein stärkerer Strom hat sich nach Planté nicht bewährt, weil das Element um so dauerhafter ist, je langsamer die Ladung vor sich geht. Die elektromotorische Kraft eines Bunsen oder zweier Daniell's ist nicht genügend zur Ladung. Um nun trotz der schwachen Ströme eine möglichst intensive Ladung zu erhalten, empfiehlt Planté folgende Vorbereitungsmaassregel: Man lässt am ersten Tage sechs- bis achtmal

den Strom von zwei Bunsen in abwechselndem Sinne durch die Spirale gehen, zugleich lasse man die Zeitdauer der Ladung wachsen von einer Viertelstunde bis zu einer Stunde. Nach jeder einzelnen Ladung entlade man das Element. Zum Schlusse lasse man das Element jedoch in einem bestimmten Sinne geladen stehen bis zum nächsten Tage. An diesem fahre man fort mit der Operation, dabei stets die Dauer der Ladung und die Dauer des Stehenlassens vergrössernd. Die Grenze für die Dauer des sekundären Stromes soll nur von der Dicke der Platten abhängen. Ist das Element durch eine solche fortgesetzte Behandlung bis zum Maximum der Leistungsfähigkeit gekommen, so soll dasselbe nun nicht mehr in verschiedenen Richtungen von dem ladenden Strome durchlaufen werden, sondern es ist stets in einer Richtung zu laden resp. zu entladen. Dann gelten folgende Vorschriften. Es zeigt sich bei der Ladung zunächst keine Gasentwickelung; tritt diese ein, so ist das ein Zeichen, dass die Ladung beendet ist. Bei einem sekundären Element von 1 Quadratmeter Oberfläche können 20 bis 30 Minuten vergehen, bis die Gasentwickelung eintritt. Ein fertig geladenes Element soll dann aber nicht lange unbenutzt stehen, da das Superoxyd leicht ohne Stromentladung in Oxyd verwandelt wird und dadurch also eine innere, freiwillige Entladung eintritt. Der Entladungsstrom ist zuerst stärker wegen der vorhandenen Gaspolarisation, nimmt aber bald einen konstanten Werth an, den er beibehält bis zum Entstehen lokaler Ströme an der positiven Platte zwischen dem noch vorhandenen Bleisuperoxyd und dem Blei. Dabei kann man schnell oder langsam entladen, je nach der Grösse des Widerstandes, so glüht z. B. Platindraht von 1 mm Durchmesser und 80 mm Länge 1 bis 10 Minuten, Platindraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser bis zu einer Stunde. Mit 6 Elementen von je 0,5 qm Oberfläche kann man einen Volta'schen Lichtbogen etwa 8 Minuten in hellem Glanze erhalten. Die elektromotorische Kraft des geladenen Elements findet Planté zu Anfang der Entladung gleich 1,4 bis 1,5 Bunsen, schnell geht dieselbe auf 1,17 Bunsen herunter und hält sich lange auf dieser Höhe. Der innere Widerstand des Elementes soll schwanken zwischen den durch einen Kupferdraht von 1 mm Durchmesser und 3 bis 5 m Länge repräsentirten Widerständen. Und der Nutzeffekt[4]) soll 90 % sein.

[4]) Ueber Nutzeffekt, elektrischen und mechanischen, siehe weiter unten.

Dieser sehr komplicirte und langwierige Process des Zurüstens der Akkumulatoren, ehe sie definitiv in Gebrauch genommen werden können, soll nach Planté nichts Anderes bewirken, als die Oberfläche der Bleiplatten bis zu einer beträchtlichen Tiefe durch die Oxydation und Reducirung weich zu machen und aufnahmefähig für eine tiefer eindringende Oxydation. Denn wenn dieser Process des häufigen Ladens und Entladens in umgekehrten Richtungen nicht vorhergeht, wird durch den ladenden Strom die positive Platte zunächst nur mit einer sehr dünnen Superoxydschicht überzogen. Sobald das geschehen, wird weiteres Laden keinen Nutzen mehr haben, da entweder die Polarisation des sekundären Elements ausreicht, den primären Strom zu zerstören oder nur eine Wasserzersetzung eintritt ohne gleichzeitige Bildung von Superoxyd.

Diese erneuten Bemühungen Planté's hatten die elektrotechnische Welt wieder auf die Akkumulatoren aufmerksam gemacht; denn wenn auch die Erfolge dieser Säulen schon gross, theils sogar überraschend waren, so befriedigten sie doch nicht das Bedürfniss der Technik nach allen Richtungen. Denn einmal war die Kapazität eine verhältnissmässig niedrige, ferner hatte der Akkumulator ein ganz bedeutendes Gewicht in Rücksicht auf seine Leistungsfähigkeit, und vor Allem war die Beständigkeit der Elemente eine geringe. Jedenfalls regte Planté durch das Erscheinen seines Buches zu einer allgemeineren Inangriffnahme des Problems, auf chemischem Wege die Elektricität zu akkumuliren, an, und obgleich viele Versuche jener Tage als gescheitert zu betrachten sind, so ist doch die Konstruktion Faure's, eine Grundlage für alle weiteren Versuche, direkt aus Planté's Studien hervorgegangen. Auch ist zu beachten, dass heute noch das von Planté gegebene Verfahren nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern auch technisch bei den Hochspannungsakkumulatoren eine wichtige Rolle spielt.

101. Faure's im Jahre 1896 erloschenes deutsches Patent ist vom 8. Februar 1881. Er stellt sich nach der Patentschrift die Aufgabe, in kürzester Zeit ein unbegrenztes Akkumulationsvermögen zu erzeugen, indem er erstens die Elemente seiner Sekundärbatterie (Fig. 7), sei es durch Pinselanstrich, sei es durch galvanischen Niederschlag oder durch chemische Fällung mit einer genügend starken Schicht schwammigen oder porösen Bleies überkleidet, und zweitens die Absonderung und das Ab-

fallen des porösen Bleiniederschlags durch besondere poröse Scheidewände (Fig. 8) verhütet. Zu dem Zwecke ist die Elektrode auf galvanoplastischem Wege oder mittels teigigen Niederschlags bedeckt mit einem Stoff, welcher Mennige oder ein anderes Bleioxyd oder Bleisalz, welches unlöslich in der Flüssigkeit des Elementes ist, sein kann oder auch ein anderes Metallsalz, beziehungsweise deren mehrere, z. B. Mangan, Nickel- oder Silberverbindungen. — Beim Laden erhält man auf der einen Seite eine Masse Bleisuperoxyd, auf der anderen eine Masse reducirten Bleies. Die Porosität dieses reducirten und auch des superoxydirten Bleies kann dadurch vermehrt werden, dass man passiv bleibende Stoffe, wie Koks etc., mit dem Bleioxyd oder dem Bleisalz kombinirt. Anstatt aus Blei kann die Trägerplatte (die mit Mennige etc. bedeckte Platte) auch aus Kupfer oder Koks,

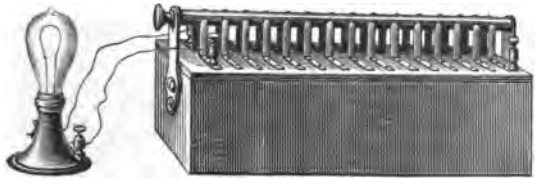


Fig. 7.

Fig. 8.

Kohle etc., überhaupt aus einem leitenden Stoff bestehen, von dem keine schädliche Beeinflussung des Processes zu gewärtigen steht. — Bisweilen, wie etwa bei Batterien für Telegraphenzwecke, ist es räthlich, das gewöhnliche angesäuerte Wasser dieser Batterie zu ersetzen durch die Lösung eines Alkali- oder Erdmetallsalzes oder eines ähnlichen Metallsalzes, dessen Basis mit den Bleioxyden ein unlösliches Salz bilden kann oder dessen basisches Oxyd selbst sehr wenig löslich ist. — Die Platten sind durch poröse Scheidewände aus Pergament, Filz, Tuch, Asbest oder sonstigen porösen Stoffen zu trennen.

Die Patentansprüche sind daher auch sehr ausgedehnt, sie umfassen so ziemlich alle Gedanken, die vor Faure bereits über die Akkumulatoren ausgesprochen waren und alle Möglichkeiten, wie man etwa versuchen könnte, Verbesserungen vorzunehmen. In Folge dessen ist das Faure-Patent die Ursache zahlreicher Prozesse geworden, die fast die Dauer des Patentes

selbst erreicht haben und den Fortschritt auf diesem Gebiete über alles Maass gehindert und erschwert haben.

Die wirkliche Ausführung der Faure'schen Akkumulatoren hat denn auch bei weitem nicht alle Punkte seines Patentes ausgenutzt, sondern er bestrich einfach die Bleiplatten mit Mennige, die mit verdünnter Schwefelsäure in teigigen Zustand gebracht war, bedeckte die Platten mit Filzstreifen (siehe Fig. 8) und legte eine grössere Anzahl abwechselnd als positiv oder negativ geltender Platten so neben einander, dass die hervorragenden Bleistreifen abwechselnd rechts oder links liegen. Diese ganze Anzahl verbindet er durch eine Hartgummifassung oder durch die Platten durchsetzende Hartgummiriegel zu einem festen Element, versieht dann die herausragenden Bleistreifen mit Federn, welche an einem Müller'schen Kommutator (Fig. 9) schleifen, so dass

Fig. 9.

bei der Ladung alle positiven Platten und alle negativen Platten parallel, während der Entladung alle Plattenpaare hinter einander geschaltet sind.

Die an Faure's Akkumulator vorgenommenen Untersuchungen werden im dritten Theile besprochen werden. Wir wenden uns zunächst zur Beschreibung der übrigen Konstruktionen. Diese lassen sich in drei Gruppen theilen: 1) solche, welche reines Blei, ohne vorherige Präparirung durch Beimischungen, anwenden, 2) solche, welche Blei mit einer dem Faure'schen Patente analogen Vorbereitung benutzen, 3) solche, die heterogene Elektroden als positive und negative Platten verwenden, oder die „wirksamen" Substanzen im Elektrolyten haben, aus welchem die wirksame Schicht durch die Zersetzung beim Laden auf den Elektroden niedergeschlagen wird.

A. Akkumulatoren mit reinem Blei.

Bei der Verwendung reinen Bleies kann die Verbesserung nur in einer Vergrösserung der wirksamen Oberfläche im Verhältniss zum Gewicht bestehen oder sich auf eine Abkürzung des „Formirungsverfahrens" beziehen.

102. Das erste Patent dieser Art ist das Volckmar's (für Deutschland vom 9. December 1881)[1]). Um die porösen Scheidewände, welche einen erheblichen Widerstand bedingen, die aber nothwendig sind bei dem Faure'schen Verfahren, damit die Mennige festgehalten werde, zu vermeiden, aber doch fein zertheiltes Blei anwenden zu können, werden die Platten auf irgend welche Weise mit einer passenden Anzahl runder, ovaler, rechteckiger, quadratischer oder sonst wie geformter Löcher versehen der Art, dass die Platte wie ein Sieb aussieht. Es ist selbstverständlich, dass man die so geformten Platten auch durch Guss erzeugen kann (siehe Fig. 10). Diese „Gitterplatten" sind das wesentlich Neue

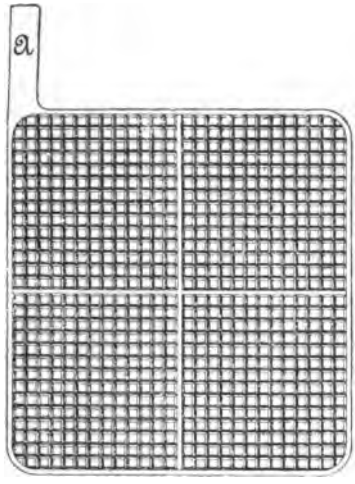


Fig. 10.

an dem Volckmar'schen Verfahren. Das Füllmaterial ist bei ihm fein zertheiltes Blei, welches aus Bleispänen, feinem Schrot oder sonstigen Bleiabfällen, besonders aber aus chemisch reinem Bleipulver besteht. Diese Füllmasse wird, mit verdünnter Säure angerührt, in die Gitter geschmiert. Neben diesen beiden von Volckmar wirklich ausgeführten Punkten seines Patentes ent-

[1]) Sofern ich bei den folgenden Angaben keine Quellen citire, sind dieselben den Patentschriften selbst entnommen; vergl. auch die Tabelle am Schlusse.

hält dasselbe noch zwei Punkte. Die Zellen können durch ein irgendwie profilirtes, welliges Blech aus Blei hergestellt sein, oder es können aus je zwei solchen Gittern oder durchlochten Platten, die an ihren Rahmenleisten zusammengelöthet sind, Kästen hergestellt werden zur Aufnahme jener Füllmasse, dann ist auch kein Einschmieren nöthig.

Während die meisten Gitter durch Guss hergestellt werden, sind andere durch Löthen geformt. So das von Headland in Leyton, welcher rechteckig durchbrochene Bleistäbe durch Querleisten zu einer Platte zusammenlöthet.

103. Die Tommasi'schen Akkumulatoren waren in drei Arten vorhanden, bei welchen der Zweck ist, grosse Oberfläche bei geringem Gewicht herzustellen. Bei der ersten Art[2]) sind quadratische Rahmen von 30 cm Höhe und Breite aus viereckigen, fingerdicken Bleistäben gebildet. Zwischen den vertikalen Seitenstäben sind Bleilamellen von 0,3 mm Dicke und 15 mm Breite dicht neben einander hin- und hergezogen. Die gegenseitige Berührung der so gebildeten Elektroden wird durch dazwischen stehende Stäbe von Hartgummi vermieden. Nach dem zweiten Patente[3]) sind an eine 2 mm dicke Bleiplatte jalousieartig unter einem Winkel von 30 bis 40° kleine, 35 mm breite Bleiplatten in geeigneten Abständen von 5 mm gelöthet oder angegossen. Zwischen diesen kleinen schrägen Platten wird Bleifolie $^1/_{12}$ mm dick angehäuft, wodurch eine grosse Oberfläche erzeugt wird. Die Platten werden auch aus einer Blei-Zinn-Komposition hergestellt, woraus dann das Zinn vor dem Gebrauch auf galvanischem Wege ausgeschieden ist, so dass die Platten dann aus porösem Blei bestehen. Als Füllmasse wird auch der Bleiniederschlag (Bleibaum) eines Zersetzungselementes benutzt. Diese Bleiplatten stehen, von einander durch 1 cm dicke Holzklötze getrennt, in verdünnter Schwefelsäure. Die erste Art hat später durch die intern. Elect. Comp. eine Abänderung dahin erfahren, dass die Bleifolie mit Mennige beschmiert wurde; so waren sie in Wien 1883 ausgestellt. Die ursprüngliche Art ist von Hallwachs untersucht worden. Bei diesen Akkumulatoren ist die Formirung nach der Planté'schen Vorschrift zu machen.

---

[2]) Elektr. Zeitschr. 4, 1883, p. 200.
[3]) Centralbl. f. Elektr. Uppenb. 1882, p. 596.

Endlich drittens stellt Tommasi[4]) die Elektroden aus durchlochten Röhren her, deren unteres Ende mit einem Kautschukdeckel verschlossen wird, in welchem eine Zuleitungsstange befestigt ist, der Zwischenraum zwischen Zuleitungsstange und Rohr wird mit dem aktiven Material ausgefüllt. Der Kopf der Zuleitungsstange hängt in einem Schlitz einer Metallplatte, die eine ganze Reihe solcher Röhren zu einer Platte vereinigt. Je zwei Platten werden von einander durch isolirte poröse Scheidewände getrennt. Es gestattet diese Anordnung, einzelne Elektrodenrohre bei geschlossenem Strom ohne Funkenbildung herauszunehmen und einzusetzen.

Diese dritte Form ist jetzt in der Weise abgeändert, dass die Behälter resp. Röhren aus Celluloid mit vielfacher Durchlochung hergestellt werden. In diesen Röhren hängen Bleigerippe für die Stromzuleitung, und der Raum zwischen Celluloidwand und Bleigerippe wird mit Bleisalzen ausgefüllt. Man gewinnt so bei geringem Gewicht eine sehr grosse Kapazität, und hat das Ausfallen der Füllmasse unmöglich gemacht.

Sehr ähnlich war auch der Akkumulator von Méritens. Derselbe biegt 2 mm starke Bleiplatten u-förmig um, und füllt die Hohlräume mit losen Bleiblechen aus. An den Enden werden diese Rillen an Bleiträger gelöthet.

104. Eine Abkürzung des Zubereitungsprocesses sowie eine Vergrösserung der wirksamen Oberfläche erstreben die sogenannten Elwell-Parker Zellen[5]). Nach dem Patent von Elwell & Parker werden 230 mm breite Bleiplatten, von denen 1 Quadratmeter 10 kg wiegt, durchlocht und spiralförmig aufgewickelt. In dieser Lage werden sie durch einen Eisendraht gesteift, dann in eine Mischung von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure 24 Stunden gelegt, um empfindlich zu werden. Hierauf werden die Spiralen abgewaschen und je 8 in 6 mm Abstand als Elektroden in verdünnte Schwefelsäure gebracht. Es wird ein Strom von 12 Ampère 6 Stunden lang hindurchgesandt und so die Platten geladen. Unmittelbar darauf werden sie entladen in ca. 3 Stunden dadurch, dass sie z. B. 10 Swanlampen à 20 Kerzen speisen. Nach diesem Vorgang werden sie in entgegengesetzter Weise geladen und sind dann zum Gebrauch fertig.

---

[4]) D. R. P. 56413.

[5]) Centralbl. f. Elektr. Uppenb. 1883, p. 641.

Zur schnelleren Formirung der Platten findet Swinburne[6]) am geeignetsten eine Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure. Die Essigsäure wird nach der Formirung leicht abgedampft.

Auch Rankine Kenedy[7]) ist bemüht, das „Formiren" schneller zu bewerkstelligen, indem er die Platten einzeln in elektrolytischen Bädern als Anode und Kathode einer Platinplatte gegenüberstellt. Eine derartige Ladung findet am besten zur

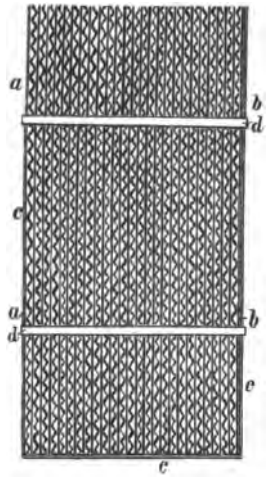


Fig. 11.

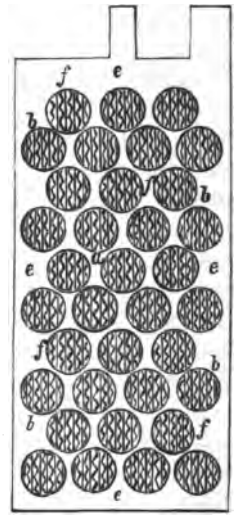


Fig. 12.

Formirung der Elektroden eines Hochspannungsakkumulators, wie er bei Laboratoriumsarbeiten für hohe Spannungen vielfache Verwendung findet, stets statt.

105. Eine möglichst grosse Oberfläche stellt de Kabath her[8]), indem er gerade und gewellte Bleibänder verbindet (Fig. 11). Es werden Bleibänder von 0,1 mm Dicke und 1 cm Breite, das eine 36 cm lang, das andere 56 cm lang, abgeschnitten. Letzteres wird so lange gewellt, bis es auch die Länge von 36 cm hat.

---

[6]) Elektr. Zeitschr. 1887, p. 34.
[7]) Lum. élect. 1890, p. 558.
[8]) D. R. P. Nr. 21689.

Diese Bänder werden abwechselnd auf einander gelegt, im Ganzen 160 bis 190 für eine Platte. Diese Streifen werden in Bleischeiden c von 8 bis 9 cm geschoben, die an den schmalen Längsseiten b offen sind, deren Breitseiten e vielfach durchlocht sind (Fig. 12), und die nur oben und unten die Bleistreifen völlig umfassen. An eine dieser Schmalseiten werden die Bleistreifen angelöthet, so dass Scheide und Streifen ein Ganzes bilden. Wegen der Durchlöcherung der breiten Seiten kann die Flüssigkeit von allen Seiten frei an die Bleistreifen treten. Eine solche Scheide wiegt 1 kg, und deren 6 oder 12 werden in einem Glasgefässe so zu einer Batterie geordnet, dass die einzelnen Scheiden abwechselnd positive oder negative Elektroden sind[9]). Auch eine horizontale Lagerung dieser Platten in Holzkästen mit Ebonitfütterung ist von de Kabath vorgesehen. Dann ruhen die Scheiden mit ihren Längskanten auf Glasschienen. Die Ansatzstreifen, welche zu den Klemmschrauben führen, stehen abwechselnd rechts oder links.

Ganz ähnlich ist die Art, wie Carpentier die Platten herstellt, indem er die Bleistreifen an den Enden zusammenlöthet und die einzelnen Platten durch poröse Scheidewände trennt. Die Streifen für die positive Platte sind 0,5 mm dick und 15 mm breit, für die negative dagegen nur 0,25 mm dick und 10 mm breit.

Noch eine andere Art Akkumulatoren hat de Kabath[10]) eingeführt und schon 1881 patentirt erhalten; obwohl dieselben nicht eigentlich hierher gehören, mögen sie gleich hier besprochen werden. Es werden Bleitafeln von $^1/_2$ mm Dicke in nicht ganz koncentrirte Schwefelsäure getaucht, so dass die Oberfläche der Platte ganz mit einer dünnen Schicht schwefelsauren Bleioxyds bedeckt wird. Diese Tafel wird überdeckt mit einer andern ebenso behandelten, aber nur $^1/_{10}$ mm dicken Bleitafel. Dann wird das Ganze von einer Pergamenthülle zusammengehalten. Die so zusammengelegten Platten werden mit einer Pergamenthülle umgeben und dadurch vor dem Abfallen der Zersetzungsprodukte geschützt. Mit dem offenen Ende nach oben werden die Elemente in verdünnte Schwefelsäure getaucht.

---

[9]) Es kann die durchlochte Bleihülle auch durch eine aus Karton, Kautschuk, Pergament oder sonst einen säurewiderstehenden Körper gebildet werden (Patent: 22690).

[10] D. R. P. Nr. 21168.

106. Eine völlige Vermeidung der festen Bleiplatten erreicht Pitkin[11]), indem er entweder auf einem viereckigen Bleirahmen Filzseitenwände befestigt und den dadurch gebildeten Hohlraum ausfüllt mit Bleiabfällen oder sonstwie fein zertheiltem Blei, in welche Masse die Stromzuleitung durch feinere Bleistreifen d (Fig. 13), die von einem dicken Zuleitungsstabe D ausgehen und

Fig. 13.

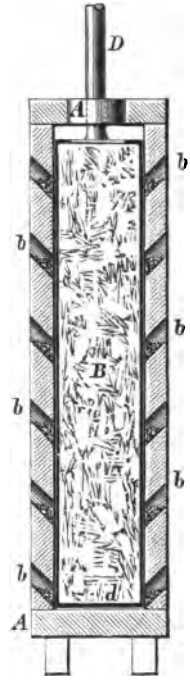


Fig. 14.

nach allen Seiten verzweigt sind, geschieht; oder indem er Holzkästen A mit jalousieartigen Breitseiten bildet, die mit Bleiabfällen B gefüllt werden und deren Stromzuleitung auf dieselbe Weise geschieht wie oben. Schliesslich ersetzt Pitkin den jalousieartigen Kasten auch durch einen solchen von gewöhnlichen Holzbrettern (Fig. 14), die durch viele schräg nach unten gehende

[11]) D. R. P. Nr. 22198.

Löcher b durchbrochen sind. In neuerer Zeit konstruirt Pitkin[12]) seine Platten ohne Kästen, indem er Bleiplatten mit Flanschen und Rippen herstellt, welche das Ausfallen der Füllmasse verhindern.

Ganz analog, nur dass der Holzkasten durch einen Bleikasten ersetzt ist, ordnet Schönemann[13]) seine Akkumulatoren. In einen Kasten aus Blei mit doppelter Wandung, einer massiven a und einer schräg durchlöcherten a^1, wird ein anderer Kasten b, dessen Wandung ebenfalls durchlöchert ist, aufgehängt. Dieser sowohl wie der Raum zwischen den Wandungen a und a^1 wird mit fein zertheiltem Blei gefüllt und dann das ganze mit Schwefelsäure ausgefüllt, der Kasten aa^1 repräsentirt die negative, der Kasten b die positive Elektrode.

Auch de Changy wendet loses Blei an, indem er in einen Bleikasten eine poröse Zelle stellt und diese, sowie den Raum zwischen Kasten und Zelle, mit kleinen Bleistücken ausfüllt und die verdünnte Schwefelsäure aufgiesst.

107. Auf die Vergrösserung der Oberfläche ist auch der Akkumulator von Jones[14]) bedacht. Auf einer Grundplatte B werden eine Anzahl feiner metallischer Streifen C von linsenförmigem Profil dadurch befestigt, dass die auf einander gelegten Linsen in einer Giessform an die Grundplatte angegossen werden. Eine Anzahl solcher aus Streifen bestehender Reihen gehen von der Grundplatte aus. Die zweite Elektrode ist gerade so gebildet und die Reihen der beiden Elektroden greifen in einander. Vor der gegenseitigen Berührung werden sie durch vertikale und horizontale isolirende Querstangen aus Holz geschützt, welche gleichzeitig die Elektroden stützen und festhalten.

Denselben Zweck der Plattenvergrösserung verfolgt Bailly[15]), welcher seine Elektroden aus Bleiplatten bildet, die in Fransen oder zinkenartig eingeschnitten sind. Zwischen diese Fransen oder Zinken werden Bleistreifen eingewebt resp. geflochten, welche durch Zusammenlegen von Bleispänen gebildet werden, die durch Abhobeln der schmalen Kanten von ausgewalzten und zusammengepressten Bleiblechplatten entstehen. Ganz ähnlich war der von

---

[12]) Engl. Patent 1886. Nr. 7596.
[13]) D. R. P. Nr. 34103.
[14]) D. R. P. Nr. 32987.
[15]) D. R. P. Nr. 38903.

Dujardin 1889 vorgeführte Akkumulator, bei welchem dünne Walzbleistreifen lose in einen Bleirahmen geschichtet und dann nach Planté'scher Art formirt werden.

108. Die Spiralform wird von Gläsener angewendet. Ein 30 m langer Bleistreifen von 1 cm Breite und 0,4 mm Dicke, auf beiden Seiten mit kleinen körnigen Buckeln versehen, wird zu einer Spirale (Fig. 15) von 12,7 cm Durchmesser aufgewickelt. Elf solcher Spiralen werden, getrennt durch gut gefirnisste Holzkreuze, über einander gelegt in einem aus vier vertikalen Holzleisten mit untenliegendem Holzkreuze verbundenen Gestell (Fig. 16). Alternirend sind die Spiralen mit ihren Enden an zwei vertikalen Bleistangen durch Schrauben befestigt, welche die

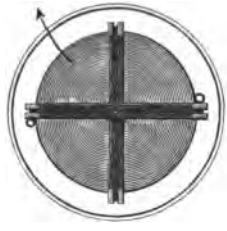


Fig. 15.

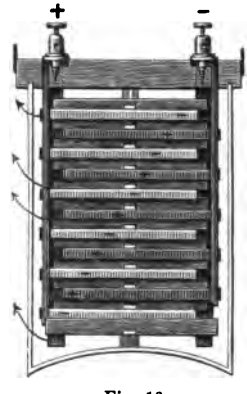


Fig. 16.

Stromzuführung besorgen. Die beiden Bleistangen enden in den Polklemmen. Das Gesammtgewicht eines solchen Akkumulators beträgt 12 kg bei einer Bleioberfläche von 660 Quadratdecimeter.

109. Die Vergrösserung der Oberfläche in Verbindung mit dem Volckmar'schen Gitter erstrebt Elieson[16]). In die Zellen b eines Bleigitters a werden kompakte Spiralen c, welche aus einem dünnen Bleistreifen und zwischengelegten Asbeststreifen fest aufgewickelt sind, eingeklemmt (Fig. 17). Die Querdimension des Bleistreifens ist etwas grösser als die Dicke der Platte a, so dass die eingeklemmten Spiralen an beiden Seiten über die Gitterstäbe hervorragen (Fig. 18). Es ist damit bei verhältniss-

[16]) D. R. P. Nr. 35194.

mässig kleinem Gewicht eine ungemein grosse Oberflächenwirkung gesichert, daneben ist die Zerstörbarkeit der Platten verringert, denn sollte eine Spirale unbrauchbar geworden sein, so lässt sie sich leicht entfernen und durch eine neue ersetzen, ohne dass dadurch die ganze Platte vernichtet wird. —

110. Planté[17]) hat später eine Beschleunigung seines Formirungsverfahrens, ohne die Dauerhaftigkeit der Platten zu beeinträchtigen, dadurch zu erreichen versucht, dass er die Säule vor oder bei der Ladung erwärmt, oder dass er die Platten vor dem Einsetzen in die Zelle in Salpetersäure taucht. Die Erwärmung der Platten ist später auch von Brush beim Laden angewendet, während eine grosse Zahl von Experimentatoren findet, dass Erwärmen auf die „Oekonomie" der Akkumulatoren keinen Einfluss hat, wie das nach den Untersuchungen von Beetz

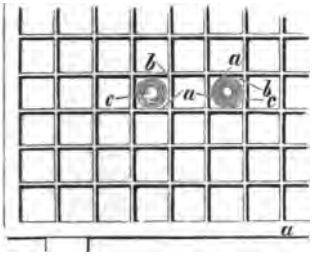


Fig. 17.

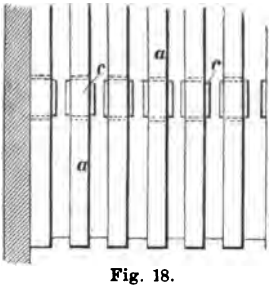


Fig. 18.

von vornherein als sicheres Ergebniss vorauszusehen war. Durch die Erwärmung wie durch die Erschütterung wird die chemische Zersetzung befördert, aber die Polarisation gestört.

Von den Planté'schen Elektroden unterscheiden sich die Garassino's lediglich dadurch, dass die Platten durchbrochen sind. Als Elektrolyt wendet derselbe nicht nur Schwefelsäure, sondern ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure an.

Auch Carlin[18]) verwendet fast reine Bleiplatten, die er vor dem Gebrauch dadurch porös macht, dass sie auf besondere Weise hergestellt werden. Blei wird mit 5 bis 6 % Schwefel und 45 bis 55 % Kupfer legirt, aus dieser Mischung werden Platten geformt und das Kupfer wird ausgelaugt, dann bleibt poröses Blei übrig.

[17]) Compt. rend. T. 95, 1882, II, p. 418.
[18]) Franz. Patent 182051.

Das bessere Eindringen des Elektrolyts in die Platte will Ludlow[19]) durch verstärkten Druck auf die Flüssigkeit bewirken.

Das bessere Eindringen der Flüssigkeit in die Platten hängt in erster Linie von der Porosität der Platten ab. Diese zu erreichen, ist daher das Bestreben der meisten Erfinder. Dem Carlin'schen Verfahren analog versucht Woodward[20]), eine Bleiplatte aus einer Mischung von Blei und Seesalz oder Zucker herzustellen, indem er geschmolzenes Blei mit den bezeichneten Substanzen mischt und dann in Platten giesst. Nachher soll das Seesalz oder der Zucker wieder ausgewaschen werden. Später ist freilich Woodward auf ein anderes Verfahren gekommen[21]), indem er in eine durchlöcherte Röhre aus Vulkanfiber eine Bleistange steckt und den Raum zwischen dieser und der Röhre durch dünne Bleidrähte oder Antimonblei ausfüllt. Mehrere solcher Cylinder werden in einer Reihe an eine Zuleitungsstange gelöthet und bilden so eine Platte. Die Formirung beschleunigt Woodward durch vorherige Behandlung mit Salpetersäure.

111. Ein gänzlich anderes Verfahren wendet Bandsept an[22]). Er will neben grosser Porosität gleichzeitig ein schnelles Formiren und völliges Eindringen der Zersetzung in die Platten erreichen. Darum wendet er das Blei in Pulverform an. Wenn dieses unter sehr hohem Druck in Formen gepresst wird, so bekommt es nicht nur das Ansehen von festen Platten, sondern auch einen hinreichenden Grad von Festigkeit, welcher für Akkumulator-Platten nothwendig ist. Um jedoch die ganze Masse an der chemischen Aktion theilnehmen zu lassen, presst Bandsept die Platten unter Zuführung der geeigneten Gase, welche bei der Formation die Umwandlung des Metalls bewirken sollen. So enthält die positive Platte von vorn herein einen Ueberschuss an Sauerstoff, die negative einen solchen an Wasserstoff, so dass die Platten sofort geladen werden können. Dies Verfahren ist nun nicht nur auf Bleipulver anwendbar, sondern auch auf alle Metallpulver, welche zu Akkumulatoren gebraucht werden können. Es ist daher nicht eigentlich eine neue Erfindung, wenn Commelin, Bailhache und Desmazures[23]) in Paris aus Kupferpulver

[19]) D. R. P. Nr. 42562.
[20]) Lum. élect. 1890, p. 558.
[21]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 562.
[22]) Jahrb. für Elektr. v. Krebs und Grawinkel, 1890, p. 28.
[23]) D. R. P. 41995.

unter einem Druck von 500 bis 1000 Atmosphären Platten als positive Elektroden pressen, denen sie als negative verzinkte Eisenplatten in Aetzkalilösung gegenüberstellen.

112. Um grosse, poröse Oberflächen zu erzielen, schlägt Edison bereits 1882[24]) vor, Bleipulver galvanisch zu erzeugen (als Bleibaum), dieses mit pulverisirtem Kalk zu mischen und daraus Platten herzustellen, oder auch aus feinen Bleifäden Matten zu flechten.

Ein Akkumulator, der in Frankreich und Amerika Verbreitung gefunden hat, ist der Laurent-Cély's. Feinstes Bleipulver wird

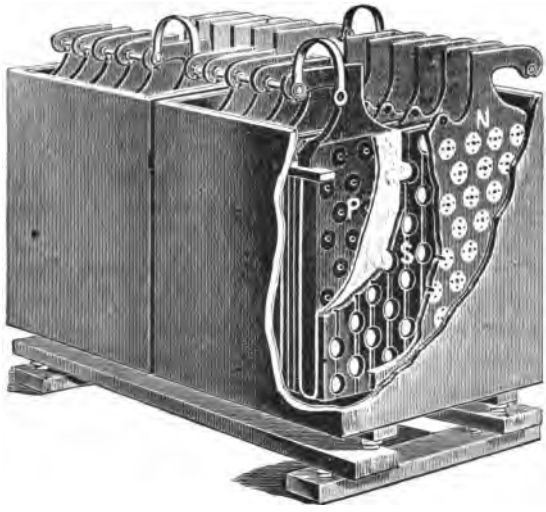


Fig. 19.

in Salpetersäure zu Bleinitratlösung verwendet, hieraus wird durch Salzsäure Bleichlorid gefällt, dies wird mit Zinkchlorid gemischt und in Tafeln gegossen. Um diese Tafeln wird ein Bleiantimon-Rahmen unter starkem Druck gegossen. Die so aus vielen kleinen Tafeln hergestellten Platten werden in Zinkchloridlösung einer Zinkplatte gegenüber aufgestellt, durch den elektrochemischen Process löst sich nicht nur das Zinkchlorid aus den Tafeln, sondern dem Bleichlorid wird auch das Chlor entzogen zur Bildung von Zinkchlorür, und die Tafeln zeigen nach 12—24 Stunden reines krystallinisches

[24]) Lum. élect. 1890, p. 425.

Blei, eventuell werden diese Platten auch noch in Salpetersäure als Elektroden aufgehängt, um den letzten Rest Chlor zu vertreiben. Die Platten werden sorgfältig abgewaschen, darauf werden die negativen Platten nur noch in den Mitten der kleinen Tafeln perforirt, dann sind sie für den Gebrauch fertig, während bei den positiven Platten erst noch ein weiteres Verfahren nothwendig ist. Auch bei diesen werden die Tafeln perforirt und sie dann in Schwefelsäure nach dem Planté-Verfahren formirt, so dass das krystallinische Blei zu Superoxyd übergeführt wird. Die positiven Platten sind etwas dicker als die negativen und werden mit Asbestgewebe umhüllt, um etwaiges Abfallen des aktiven Materials zu hindern. Positive und negative Platten sind durch perforirte Holzplatten, die kannelirt sind, getrennt, wie Fig. 19 zeigt, wo N die negative Platte bedeutet und P die positive. Die Aufhängungsart und die Verbindungen sind aus der Figur ersichtlich. Das Güteverhältniss soll 90 %, der Nutzeffekt 80 bis 85 % betragen. — Dies Patent wird in Amerika von der Electric Storage Batt. Comp. in Philadelphia im Grossen ausgebeutet.

Auch Monnier hatte ein analoges Verfahren benutzt.

Die Herstellung porösen Bleies in den Gittern erreicht Payen[25]) auf folgende Weise: Chlorblei und Zinkchlorid wird geschmolzen und in passende Formen gegossen. Für die negativen Platten sind diese Formen Quadrate von 19 mm Seitenlänge und 8 mm Dicke, welche, durch schmale Stege verbunden, in Gruppen von 4 Blöcken dargestellt werden. Für die positiven Platten werden die Blöcke einzeln dargestellt und sind von rhombischer Gestalt mit abgeschrägten Kanten. Diese Blöcke werden in eine Form gelegt und unter hohem Druck mit einem Gitter von Antimonblei umgossen. Die so hergestellten Rahmen mit der eingeschlossenen Chloridmasse werden abwechselnd mit Zinkplatten in ein Bad von verdünntem Zinkchlorid gesetzt und kurz geschlossen. Durch den selbsterzeugten Strom wird Zinkchlorid und Chlor ausgeschieden, und in den Gittern bleibt metallisches, poröses Blei, welches mit den Gittern eng verwachsen ist. Das poröse Blei zeigt krystallinische Struktur und soll sehr hohe Beanspruchung vertragen. Als Säure wird bei den nun formirten Platten ungewöhnlich starke Schwefelsäure von 1,215 spec. Ge-

[25]) Elektr. Zeitschr. 1895, p. 86.

wicht verwendet. Die Ladezeit ist 3—4 Stunden, die Entladezeit 1—2 Stunden in maximo. In Paris sind diese Akkumulatoren zum Betrieb von Strassenbahnen mit gutem Erfolge verwendet. Für solche Zwecke werden die Zellen durch Asbestgewebe von einander getrennt. Nach Versicherung des Franklin-Instituts in Pennsylvanien ist der Wirkungsgrad ein sehr günstiger.

Die Vergrösserung der Oberfläche und das allgemeine Herantreten des Elektrolyts an die Metallmasse sucht Smith[26]) dadurch zu erreichen, dass er Bleirahmen mit dünnen Bleistreifen anfüllt und diese durch Asbest trennt. Das, was der Patentinhaber vom Asbest erwartet, nämlich das Ansaugen des Elektrolyts an die Metallfläche, wird derselbe wohl kaum leisten nach den Resultaten Aron's mit Asbest. Uebrigens hat sich Smith auch den Anstrich mit Mennige vorbehalten.

Obgleich nun durch die weiter unten angegebenen Akkumulatoren, welche, dem Faure'schen Beispiele folgend, eine lange Konstanz des Stromes bezwecken, für die meisten technischen Verwendungen die nach dem Planté'schen System gebauten sekundären Elemente eine Zeit lang völlig verdrängt wurden, sind dieselben für gewisse Zwecke doch durchaus anwendbar, indem sie für alle möglichen Stromstärken widerstandsfähig sind und ungemein kräftige Entladung durch Ströme bis zu mehreren 100 Ampère zulassen.

113. Einen speciellen Zweck verfolgt Reynier mit seinen elastischen Akkumulatoren[27]), nämlich den, dieselben besser transportabel zu machen. Zu dem Ende werden die aus gefilztem Blei bestehenden Platten durch poröse Scheidewände aus Kieselerde getrennt in Beutel aus mit Kautschuk getränkter Leinwand gesteckt. Mehrere solcher Zellen werden, durch Kautschukbänder an einander gehalten, auf ein Holzbrett mit Griff gestellt, so dass die Elemente in gewisser Weise elastisch sind. Die Angaben über eine aus 16 Zellen bestehende Kombination sind folgende:

Potentialdifferenz 28 V. Elektrom. Kraft 32 V.
Entladungsstrom 3—6 A. Kapacität 30 A. St.
Nutzbare Energie 740 Watt. St. Gewicht 50 kg.
Länge 40 cm. Breite 30 cm. Höhe 30 cm.

---

[26]) Engl. Patent 1886, Nr. 7848.
[27]) Elekt. Zeitschrift 1890, pp. 364, 381, 666.

Die Akkumulatoren der Société anonyme p. l. travail élec. des métaux stellt ihre Platten aus rost- oder gitterförmigen Trägern her, bei welchen die Zwischenräume mit reinem porösen Blei gefüllt sind. Die Zellen haben gewöhnlich 10 A. St. für das Kilogramm Platten-Gewicht an Kapacität, für motorische Zwecke werden sie jedoch auch mit nahezu doppelter Kapacität hergestellt.

Eine wesentliche Abkürzung des Formirungsverfahrens der Plantéplatten hat sich Lukow[28]) patentiren lassen. Er fand, dass blanke Bleiplatten als Anoden in einer Zersetzungszelle, welche als Elektrolyt eine stark verdünnte Lösung eines Salzes enthielt, das bei der Elektrolyse auf der Anode keine die Superoxydbildung störenden Ionen abscheidet, schnell formirt werden, besonders kommen Glaubersalz, Bittersalz, Kochsalz etc. in Frage. Wesentlich für das Gelingen dieses Verfahrens ist, dass die Lösungen entweder neutral oder nur schwach alkalisch oder schwach sauer sein müssen, der Salzgehalt muss je nach der Salzart 1—3 % betragen. Macht man die Lösung alkalischer, so wird das Superoxyd lockerer und wasserhaltig; macht man die Lösung saurer, so erfolgt die Bildung des Superoxyds langsamer und spärlicher. Bei der richtigen Zusammensetzung des Elektrolyts hat Lukow in 5 Tagen mit schwachem konstanten Strom ohne Aenderung der Stromrichtung die Platten zu fertig formirten Anoden gemacht, wozu nach dem alten Planté'schen Verfahren Monate gehören. Die Wirkung erklärt sich aus der starken Dissociirung der Salzmoleküle, welche gestatten, dass der Strom seine ganze Arbeit zur Superoxydbildung leistet; während bei geringer Koncentration die hinreichende Anzahl Ionen fehlt, ist bei stärkerer Koncentration die Dissociirung geringer.

B. Akkumulatoren mit Bleiverbindungen als Füllmasse.

Wir wenden uns nun den Akkumulatoren zu, welche die Platten vorgängig mit Bleiverbindungen beladen, um die Formirungsarbeit entweder ganz zu sparen oder doch wesentlich zu reduciren, und andrerseits den Platten grössere Kapacität bei geringerem Gewicht zu geben.

---

[28]) D. R. P. Nr. 84423. 1894.

114. Swan erzeugt Bleikarbonat (1882)[1]), indem er Bleiplatten passender Form, insbesondere solche mit zellenförmig gewellten, gerunzelten oder sonstwie mit Vertiefungen versehenen Oberflächen bedeckt mit fein zertheiltem Blei. Dieses wird nun der kombinirten Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und atmosphärischer Luft ausgesetzt, dadurch wird nicht nur dies fein zertheilte Blei, sondern auch die Bleiplatte bis zu einer gewissen Tiefe in Bleikarbonat verwandelt. Macht man eine solche Platte dann zur Kathode eines Wasserzersetzungsapparates, so reducirt der Wasserstoff das Karbonat und es bildet sich poröses schwammiges Blei, welches nun äusserst geeignet ist, grosse Mengen elektrochemischer Energie aufzunehmen. Nach dieser Operation sind die Platten zum Gebrauch fertig.

115. Ebenfalls wird in den Akkumulatoren von Grout, Jones und Sennet[2]) Kohle angewandt (1882). Stärkemehl mit oder ohne Zusatz anderer vegetabilischer oder kohlenstoffhaltiger Substanzen wird in Pulverform mit einem Oxyd oder Salz des Bleies innig gemischt. Hierzu thut man ein hinreichendes Quantum Wasser, Syrup, Oel etc., um die Masse plastisch zu machen. Aus der Masse werden Platten geformt. Nachdem dieselben langsam getrocknet sind, werden sie in Holzkohle oder Sand einer gelinden Rothglühhitze ausgesetzt, wobei die organischen Substanzen karbonisirt und das in ihnen enthaltene, fein vertheilte Oxyd zu Metall reducirt wird. Um eine bequeme Stromleitung zu haben, vertheilt man in den noch weichen Platten eine Anzahl Bleidrähte, deren herausragende Enden zu einem Zuleitungsdraht zusammengeflochten werden. Zur Erzeugung des feinen Bleipulvers verfahren die Patentinhaber so, dass das geschmolzene Blei unter fortwährendem Rühren einen mässigen Zusatz pulverisirter Holzkohle erhält, womit die erstarrende Masse fein zerrieben wird. T. Woods bildet Platten aus Kohle oder einer Mischung von Eisen mit Chrom. Diese bedeckt er mit einer Schicht Chromoxyd ($Cr_2 O_3$), welche mit Chromsäure angemischt ist. Durch die Ladung soll auf der einen Seite Chromsäure, auf der anderen Chromoxydul entstehen. Analog will er Mangan- oder Kupferverbindungen verwenden.

116. Schwefelblei verwendet Schulze[3]) (1882) auf zwei

[1]) D. R. P. Nr. 20523.
[2]) D. R. P. Nr. 21376.
[3]) D. R. P. Nr. 21454; cf. Elektr. Zeitschr. 1882, p. 359; 1883, p. 200.

verschiedene Weisen. Bleiplatten werden mit eingekratzten Rillen versehen und dann mit Schwefelblume bestreut. Werden die Platten jetzt vorsichtig erhitzt, so entsteht auf der Oberfläche Schwefelblei, welches bei der Ladung zunächst zersetzt wird, indem der Schwefel wieder ausgeschieden wird. Dreissig derartige Platten bilden ein Element vom Gesammtgewicht 10,5 kg. Die Herstellung des Schwefelbleies kann auch so bewirkt werden, dass mit Wasser angerührter Schwefelblumen-Brei durch Pinselanstrich auf die Platten gebracht wird. Werden diese dann erwärmt, so bildet sich das Schwefelblei. Bei der Reduktion desselben durch den Strom wird der Schwefel theils als Schwefelwasserstoff, theils als Schwefelpulver ausgeschieden. Derartige Batterien arbeiteten auf der Ausstellung in München, und zwar 30 Elemente zur Speisung von 6—8 Edisonlampen, aber auch als Regulatoren der Stromstärke einer Maschine. Nach Hallwachs kommen auf 8 kg Gewicht 50000 Coulombs Aufspeicherungsvermögen. Als Grundlage für das Schwefelblei kann auch anderes Metall als Blei oder auch Kohle verwendet werden, welche Platten dann mit vorher präparirtem Schwefelblei überzogen werden resp. mit einem Gemisch von Schwefelblei und indifferenten Körpern, z. B. Kokspulver. Die Anordnung der Platten verdient insofern Erwähnung, als die Elektroden an Metallstäben aufgehängt werden, so dass die abfallende Masse unten auf den Boden des Gefässes fällt, ohne dass Kurzschluss in dem Element selbst entstehen könnte. Es sei hier gleich erwähnt, dass Schulze auch Faure'sche Platten herstellte, die sich von Faure dadurch unterschieden, dass die Bleiplatte waffelartig gepresst und in die Vertiefungen Mennige eingeschmiert wurde. Es kam dabei auf eine Platte von 20 cm Länge und 10 cm Breite 1 kg Mennige. Etwa um dieselbe Zeit stellte Pilleux seine Akkumulatoren dadurch her, dass er in etwas ausgehöhlten Bleiplatten für die Kathode teigiges Bleisulfat, für die Anode Bleioxyd einschmierte.

117. Bleischwammplatten sind von verschiedenen Konstrukteuren angewendet, obwohl Aron (s. unten) nachgewiesen hat, wie wenig dauerhaft sie sind. Wir erwähnen zunächst die Akkumulatoren von de Calo, welche zur Erleuchtung der Sömmeringbahn hergestellt wurden. Es werden auf metallurgischem Wege (vielleicht durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Bleizinklegirung) Bleischwammplatten hergestellt von ca. 1 cm Dicke.

Diese werden mit Mennige bedeckt, deren Abfallen durch übergenähte Säckchen verhütet werden soll. Die einzelnen Platten werden von einander durch Cigarrenkistenbretchen getrennt. Der innere Widerstand soll 0,02 Ohm betragen, die elektromotorische Kraft der völlig geladenen Zelle 2 Volt; 8 Platten, alternirend positiv und negativ, bilden einen Akkumulator und die Leistungsfähigkeit soll 18 900 kgm sein. Ueberaus einfach klingt das Recept von Kingzeff[4]). Ein Sack oder ein poröses Gefäss mit Mennige gefüllt, in welchem eine Bleiplatte als Elektrode hängt, stellt die positive Platte dar, eine gleiche Vorrichtung mit Bleiglätte an Stelle der Mennige ist die negative. Derartige Kastenelemente sind bis heute ohne grosse Aenderungen noch zahlreich konstruirt. Ich verweise, weil sich darin wenig neue Gedanken finden, auf die Patentliste. Aehnlich lautet auch die Vorschrift Sir Charles Bright's, der die Zelle durch eine poröse Scheidewand in zwei Hälften theilt. Jede füllt er mit körnigem Bleisuperoxyd und hängt dahinein Bleiplatten als Elektroden. Das Bleisuperoxyd stellt er aus Bleikörnern her, über welche er die Dämpfe von Essigsäure streichen lässt.

Auch Pfeifer[5]) erzeugt Bleischwammplatten (1885). Er benutzt die reducirende Wirkung des Eisens und Zinks auf schwefelsaures Blei zur Erzeugung von Bleischwamm. Rahmen aus gelochten Zinkstreifen werden mit Bleidrähten durchzogen, deren Enden nach einer Seite hin über die Rahmen heraustreten; dann werden die so entstandenen Gitter mit schwefelsaurem Blei ausgefüllt, auf beiden Seiten mit Zink- oder Eisenplatten bedeckt und in ein Bad mit Kochsalzlösung gelegt. Die Zinkrahmen werden dadurch aufgelöst, und das schwefelsaure Blei verwandelt sich in metallisches, schwammiges Blei. Diese Platten werden dann gepresst zu festen Elektroden. Statt des schwefelsauren Bleies kann auch Chlorblei in reinem Wasser angewendet werden. Die ursprünglich durchgezogenen Bleidrähte dienen dazu, den Schwammplatten grössere Festigkeit zu geben, sowie eine bessere Stromzuleitung zu bewirken. Bleischwammplatten sind ebenfalls auch Andreoli[6]) patentirt, er präparirt sie aus Bleichlorid. Er ist wohl der erste, der Chlorblei in dieser Form anwendet.

---

[4]) Lum. electr. 1890, p. 558.
[5]) D. R. P. Nr. 30052.
[6]) Engl. Patent 1886, Nr. 8842 u. 12595.

Hierher gehört auch der Akkumulator von Keith (Patent vom 2. März 1883)[7]). Die beiden Elektroden bestehen aus Bleiplatten, von denen die positive mit elektrolytisch niedergeschlagenen Bleikrystallen, die negative mit schwammigem Blei, welches auf analoge Weise, wie bei den oben besprochenen Apparaten, hergestellt ist, umgeben wird. Der Bleischwamm wird durch übergezogene Säckchen festgehalten. Die Flüssigkeit ist gleichgültig, nur darf sie die Platten nicht angreifen und muss den Strom gut leiten. Er nimmt daher eine neutrale oder alkalische Lösung eines essigsauren, aber salpetersauren Salzes.

118. Die von Gmelin (l. c.) gemachte Bemerkung über den negativen Charakter des Mangansuperoxyds macht sich Epstein zu Nutze[8]), indem er gewöhnlichem Blei einen Zusatz von Mangansuperoxyd gibt. Damit die Vertheilung dieses Zusatzes gleichmässig wird, verfährt Epstein auf folgende Weise. Blei wird in einem passenden Gefäss geschmolzen, dann in einen Cylinder mit Rotationsschaufelrad geschüttet und ihm hier, während das Rad fortwährend rotirt, Mangansuperoxyd in Pulverform beigemischt in dem Verhältniss, dass auf 1 kg Blei 50 bis 70 g Mangansuperoxyd kommen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse einen feinkörnigen Zustand angenommen hat. Aus diesem Pulver wird mit Wasser ein zäher Brei angerührt und auf die Bleiplatten, welche entweder aus Gittern bestehen oder aus Streifen geschnitten sind, oder endlich perforirt oder gewellt sind, aufgeschmiert. Die so hergestellten Elektroden werden bei mässiger Wärme langsam getrocknet, so dass sie cementartig hart werden. — Statt des Zusatzes von Mangansuperoxyd hat sich Epstein auch den Zusatz eines Bleioxyds oder Bleisalzes vorbehalten. —

Die Herstellung der Platten ist im zweiten Patent besonders abgeändert. Danach werden aus dem oben erwähnten Brei durch Pressen oder sonst eine geeignete Vorrichtung Körper beliebiger Form (gewöhnlich Würfelform) hergestellt, welche entweder solide sind oder mit Einkerbungen oder Rillen versehen sind, die theils zur Aufnahme des gleich zu erwähnenden Bleigusses dienen, theils dem Elektrolyt eine freiere Circulation und die Berührung mit einer grösseren Oberfläche gestatten sollen. Diese Körperchen

---

[7]) Centralbl. f. Elektr. 1883, p. 240.
[8]) D. R. P. Nr. 27675 u. 29924.

werden in einer geeigneten Form neben- oder übereinander gruppirt, dann wird in die Form geschmolzenes Blei gegossen, welches die Zwischenräume zwischen den Körpern und die daran angebrachten Rillen ausfüllt und dadurch die einzelnen Körper zu einer Platte verbindet. Beim Erkalten wird das eingegossene Blei wegen der grossen Kontraktion die Körper fest umfassen und dadurch einen zusammenhängenden Rahmen oder ein Netzwerk bilden, welches die Erreichung eines hohen Grades von Stabilität der so gebildeten Platten oder Blöcke möglich macht. Von dem Erfinder wird das Güteverhältniss zu 90 %, der Energienutzeffekt zu 75 % angegeben, und sind die Platten in der That sehr fest und beständig.

Die Epstein'schen Akkumulatoren[9]) werden jetzt von der Epstein Accumulator Company auf den Markt gebracht und wird an ihnen gerühmt, dass die Platten sich nicht werfen und keinen Kurzschluss bilden können. Diese neuen Platten sind nur Planté-platten, bei welchen dadurch eine grosse Oberfläche erzielt ist, dass die Bleiplatten mit tiefen Rillen gepresst sind, so dass der Querschnitt grosse Aehnlichkeit hat mit den Tudor-Trägern resp. den neuesten positiven Platten der Hagener Akkumulatorenfabrik. Diese Platten werden in eine einprozentige Salpetersäurelösung gestellt und so lange gekocht, bis sie ein mattgraues Aussehen haben, dann werden die positiven und negativen Platten einzeln formirt in verdünnter Schwefelsäure, bis bei den einen braune, bei den andern blauschwarze Färbung gleichmässig verbreitet ist. Die Elemente haben nur wenig Platten, unter Umständen eine positive Platte und zwei negative. Bei einer Maximalstromstärke von 30 A. pro 1 positive Platte beträgt die Kapacität für die positive Platte 120—150 Ampère-Stunden. Bei halber Beanspruchung soll gar 170 Ampère-Stunden Kapacität erreicht werden können.

Dem Epstein'schen Akkumulator sehr ähnlich in seiner Herstellungsweise ist der Jarman's[10]). Eine Mischung von unterschwefligsaurem und essigsaurem Blei mit etwas Glätte wird in Blöcke gegossen und aus diesen kleine quadratische Scheiben herausgesägt. Diese kleinen Scheiben werden in einer Form so geordnet, dass eine Aluminiumbleilegirung als Gitter herumgegossen

---

[9]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 286.
[10]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 574.

wird. Als Elektrolyt verwendet Jarman eine saure Lösung von Alaun.

Eine ganz analoge Formirungsart für die Platten des Akkumulators finden wir übrigens auch in dem Akkumulator von Frankland[11]) (1882). Ein Brei aus Bleioxyd und Schwefelsäure wird durch Rollen oder Pressen in die Form von kleinen Cylindern gebracht. Diese werden durch Druck von oben und unten an beiden Enden verbreitert. Die so hergestellten Scheiben werden in einer Giessform neben einander gelagert, welche mit Blei oder einer Bleiantimonlegirung ausgegossen wird, dadurch entsteht eine feste Platte wie bei Epstein.

Ganz analog ist der Akkumulator von Reckenzaun[12]).

Des historischen Interesses wegen sei erwähnt, dass Reckenzaun[13]) zur Formirung der Platten die Benutzung des Lichtbogens oder elektrischer Funken vorgeschlagen hat. Er verband die Platte mit dem positiven Pol und liess den Bogen bei 40 Volt Spannung und 2 Ampère überspringen, dann überzog sich die Platte mit braunem Oxyd; war die Platte negativ, so wurde sie durch den Funken gelb. Das Oxyd soll porös und beständig sein. Die Oxydation geht schneller vor sich in einem mit Sauerstoff gefüllten Raume. Durch Bestreuen der Platte mit anderem Material kann man auch Legirungen herstellen.

Ebenso unhaltbar ist das Patent von Somzée 1882[14]), womit er den Zweck verfolgt, auch durch schwache primäre Ströme hohe Ladungen zu erzielen. Die Elektroden bestehen aus gutleitenden, von der Säure nicht angreifbaren Platten A (Fig. 20), z. B. aus Eisen, Kupfer oder Bronze. Diese Platten werden überall durch die zu zersetzende Masse B, welche entweder Manganoxydul ($Mn_3 O_4$) oder Mangansuperoxyd ($Mn O_2$) oder überhaupt ein Oxydsalz ist, von einander getrennt. Die so gebildete Säule wird in einen porösen Sack C gethan und dadurch zusammen gehalten. Die erste Platte A steht durch P mit dem + Pol der ladenden Säule in Verbindung, die letzte durch N mit dem negativen; das Ganze wird in ein Gefäss mit angesäuertem Wasser getaucht. Der Vorgang der Ladung soll hier nach Somzée darin bestehen, dass die schlecht leitenden Schichten B die

[11]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 508.
[12]) Engl. Patent, 1886, Nr. 8379.
[13]) Lum. elect. 1890, p. 485.
[14]) D. R. P. Nr. 22263.

Elektricität zwingen, auf den Platten A sich bis zur Sättigung anzusammeln, dann soll ein ruckweises Entladen erfolgen von Platte zu Platte, und dementsprechend auch eine ruckweise Zersetzung. Diese Vorrichtung kann höchstens als Kondensator gebraucht werden, aber nicht als Akkumulator.

In einem weiteren Patente[15]) will Somzée eine Vergrösserung der Oberfläche erzielen, indem er aus Bleidrahtnetz Behälter mit doppelter Wandung herstellt. Es ist das innere Netz engmaschig, das äussere weitmaschig, beide werden durch angelöthete Stäbe gehalten. In das Netz thut er die Füllmasse, welche hauptsächlich Bleioxyd sein soll.

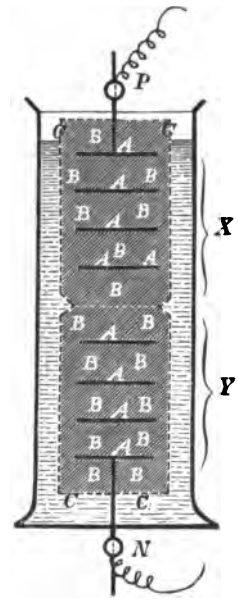


Fig. 20.

Eine eigenartige Anordnung unter Anwendung von Mangansuperoxyd befolgt Basset[16]). In einen Kasten aus Holz oder Metall, der innen mit einer Mischung aus Wachs oder paraffinirtem Harz überzogen ist, werden Kohlenplatten vertikal so angeordnet, dass sie sich nicht berühren. Die Räume zwischen den Kohlenplatten werden mit natürlichem oder künstlich pulverisirtem Mangansuperoxyd oder Eisenoxyd oder mit einer Mischung beider angefüllt. Diese Zwischenmasse wird mit einer Lösung von Eisenchlorür und Manganchlorür getränkt, eine weitere elektrolytische Flüssigkeit wird nicht angewendet.

Schon 1882 hatte de Changy aus einem Brei von Bleisuperoxyd, Mangan- und Bariumsuperoxyd auf galvanischem Wege Bleischwamm hergestellt. Dies presste er in S-förmige Platten, die durch Filzstreifen getrennt wurden. Eventuell wollte er den Bleischwamm in die durch eine poröse Scheidewand getrennten Hälften eines Bechers bei Stromzuführung durch Kohlenelektroden packen.

A. Watt wendet alternirend Platten aus Mangansuperoxyd und Kohle, durch Wolle oder Filz getrennt, in einer Lösung von

---

[15]) D. R. P. Nr. 22781.
[16]) D. R. P. Nr. 28306.

Chlorhydrat mit Ammoniak oder Seesalz an, während Mori Platten aus einer Mischung von Bleiamalgam, Bleioxyd, Mangan oder Antimon presst. Später ist Watt zu Bleiplatten übergegangen, die er aus Blei- und Zinklegirung herstellt, woraus nachträglich das Zink ausgewaschen ist. Mit dem älteren Watt-Patente hat der moderne „Watt"-Akkumulator nur die Benützung des Mangans gemein.

119. Der „Watt"-Akkumulator (System Schäfer und Heinemann) besteht aus einem Gitterträger mit Füllmasse.

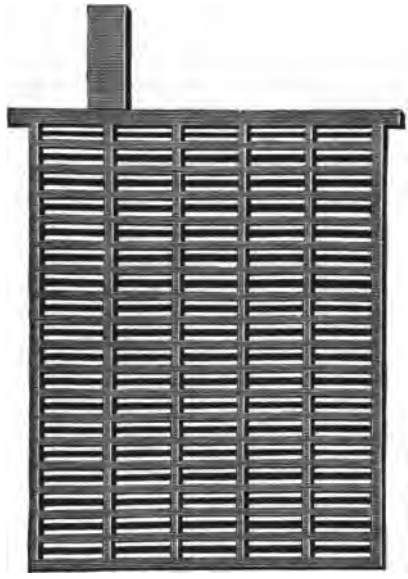


Fig. 21.

Was zunächst das Gitter (s. Fig. 21) betrifft, so ist dasselbe aus einem System horizontaler und vertikaler Streifen zwischen den Rahmenleisten ausgebildet, so dass die von beiden Seitenflächen mit der scharfen Kante nach innen gerichteten, dreieckigen Stäbe einander alternirend gegenüberstehen, so dass der eine vor der Lücke zwischen zwei Stäben der anderen Seite steht und etwa bis zu $^1/_3$ der Plattendicke in das Innere hineinragt. Die vertikalen Streifen gehen dagegen massiv durch die ganze Breite der Platte.

In diese Gitter wird die Füllmasse eingestrichen, so dass eine glatte Oberfläche entsteht (s. Fig. 22). Diese Füllmasse[17]) ist aus einer Mischung von Bleioxyd mit Glycerin gebildet, welche durch den Strom im Formirungsprocess in Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung unter einem Zusatz von Buttersäure oder Milchsäure resp. einer Säure von der Form $C_nH_{2n}O_2$ zu dem Glycerin zersetzt wird nach der Formel: $C_3H_6O_2 + 4\ KMnO_4 + 2\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + H_2C_2O_4 + CO_2 + 4\ MnO_2 + 4\ H_2O$. Das so

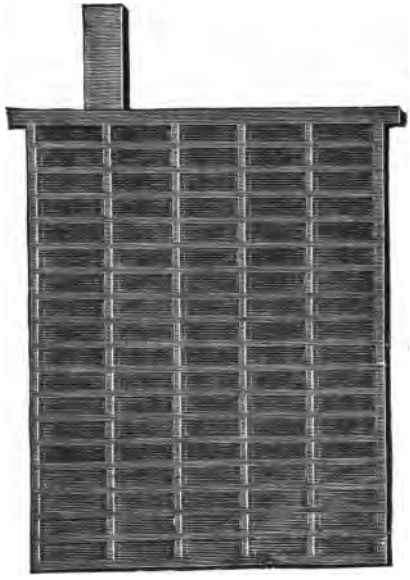


Fig. 22.

entstehende Mangansuperoxyd soll sich mit dem Bleisuperoxyd zu einer haltbaren Verbindung in der Füllmasse vereinigen. Meines Wissens ist der Vorgang dieser Zersetzung noch nicht zweifellos erhärtet, aber es ist doch ein beachtenswerther Versuch auf chemischem Wege, statt auf mechanischem, eine Festigung der Füllmasse zu erzielen. Wie dem auch sei, die so hergestellten Platten haben bislang eine gute Probezeit durchgemacht. Die Kapacität der stationären Zellen geht von 45 A St in dreistündiger Entladung bei 23,25 kg Gesammtgewicht, bis 2925 A St. und

[17]) D. R. P. Nr. 80420, 82787, 82792.

1260 kg Gesammtgewicht, wo bei letzterem Typus K 13 Holzkasten mit Blei ausgeschlagen als Zellen Verwendung finden. Mit Glaszellen ist die höchste Kapacität 270 A. St. und 87 kg Gesammtgewicht

Mit besonderem Erfolge hat sich die „Watt"-Fabrik mit transportabeln Akkumulatoren beschäftigt, welche in 3 Typen hergestellt werden, in den Plattengrössen 175 × 135, 280 × 175, 350 × 195. Als Elektrolyt ist der Firma neuerdings eine Trockenfüllung patentirt[18]), die besonders günstig die Haltbarkeit beeinflussen soll. Die Ladespannung wird auf 2,36—2,4 Volt angegeben, während die Entladespannung bei 3—10stündigem Betrieb 1,9 V, bei 1—3stündiger Dauer 1,85 V beträgt. Die Kapacität der gebräuchlichen kleinsten Formen beträgt 10 A. St. bei 3,5 kg Gesammtgewicht in dreistündiger Entladung, bei den für Strassenbahnen besonders in Frage kommenden Typen Stg. 6 in zehnstündiger Entladung 294 A. St. bei 31 kg Gesammtgewicht. Endlich die grössten Zellen für Transportzwecke St. 12 haben bei zehnstündiger Entladung 588 A. St. bei 56 kg Gesammtgewicht. Durchgehends schreibt die Fabrik Ladung mit konstanter Spannung vor, was durch einen Vorschaltwiderstand erreicht wird. Diese transportabeln Akkumulatoren sind durchweg in Holzkästen, mit Bleiblech ausgeschlagen, montirt, die einzelnen Zellen durch Celluloidstäbe isolirt und die Kasten selbst durch Oelisolatoren vom Boden getrennt; für Strassenbahnen kommen auch Celluloidkästen in Gebrauch.

120. Das Quecksilber findet Verwendung in folgenden Akkumulatoren. Zunächst stellt Lorrain[19]) dadurch Elektroden her, dass er Bleipulver gut amalgamirt und dann zu Platten presst, es soll damit Krystallbildung vermieden werden. Als Flüssigkeit gilt auch hier verdünnte Schwefelsäure.

Besonders bei der Kathode will Kalischer amalgamirtes Blei anwenden[20]). Er ersetzt die einfache Bleiplatte seines ursprünglichen Akkumulators, welche die Kathode bildet, durch eine gut amalgamirte, damit die vegetationsartige Krystallbildung und dadurch der sonst leicht eintretende Kurzschluss zwischen Anode und Kathode vermieden wird. Um dies dauernd zu erreichen,

---

[18]) D. R. P. Nr. 95269.
[19]) D. R. P. Nr. 23086.
[20]) D. R. P. Nr. 28868 u. 32221.

fügt Kalischer der elektrolytischen Flüssigkeit seines Elementes noch ein Quecksilbersalz hinzu, welches durch den Strom so zerlegt wird, dass das Quecksilber an der Kathode niedergeschlagen wird.

Bleiamalgam mit irgend einem porösen Körper gemischt, finden wir als Füllmasse in den Akkumulatorplatten von Micael & Malterre[21]).

Bleiamalgam gemischt mit Bleioxyd ist die Füllmasse in den Platten von Heinz[22]). Die Träger sind gitterförmig, und dadurch dauerhafter gemacht, dass dem Blei etwas Arsen(!) beigemischt ist.

Quecksilberverbindungen finden wir in dem Akkumulator von Cohné[23]). Eine Bleiplatte oder ein Beiblatt passender Grösse, in der Regel von 0,3 qm Oberfläche und 2 mm Dicke, wird mit einer Lage von Quecksilbersulfid (Zinnober) in einem Gewicht von etwa 170 gr bedeckt. Dies geschieht, indem das mit verdünnter Schwefelsäure angerührte Zinnober aufgeschmiert wird. Darauf biegt man die Platte zu einem rechteckigen oder cylindrischen Kasten mit der unbeschmierten Seite nach Aussen und stellt dieselbe in verdünnte Schwefelsäure. Die negative und positive Platte unterscheidet sich nur durch die Grösse, indem die negative etwas kleiner ist als die positive. Die beiden Elektroden sind durch ein poröses Diaphragma getrennt und sind häufig durchlöchert, um freie Circulation der Flüssigkeit zu ermöglichen. Auch hier wird während des Ladens an der Kathode Quecksilber ausgeschieden und dadurch die Kathode amalgamirt; beim Entladen ist der Vorgang umgekehrt. Das Sulfid wird also zersetzt, und es bildet sich zunächst auf der Anode Bleisuperoxyd. Statt des Zinnobers wird auch schwefelsaures Quecksilberoxydul zum Bekleiden der Platten angewendet.

Dauerhaftere Platten stellt Worms[24]) durch eine Legirung aus 965 Theilen Blei, 22 Theilen Antimon und 13 Theilen Quecksilber her. Das Blei wird geschmolzen, dann Antimon zugethan und endlich Quecksilber in dem Augenblick, wo die Masse zu Barren ausgegossen wird. Die Legirung wird wenig von der

[21]) Franz. Patent 180723.
[22]) Franz. Patent 181196.
[23]) D. R. P. Nr. 21304.
[24]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 302.

Säure angegriffen, ist leicht hämmer- und walzbar. Es soll diese Legirung als Träger der aktiven Masse gut verwendbar sein.

Amalgamirtes Zink setzt Warren[25]) den Bleiglätteplatten zu und reducirt sie in Schwefelsäurelösung, dann tränkt er dieselben mit verdünnter Phosphorsäure. Auf diese Weise will er das schädliche Bleisulfat vermeiden. Um wenigstens das Gitter vor dem Bleisulfat zu schützen und dort eine Lokalaktion zu verhindern, hatte Sellon[26]) die Gitter aus Bleilegirung vor Einbringen der Füllmasse amalgamirt. Nach den Untersuchungen von Zacharias und Dannert[27]) lässt sich dies Sulfat von allen damit behaften Bleiplatten entfernen, indem man sie mit Aetzbarytlösung behandelt.

121. Auf der Wiener Ausstellung 1883 waren auch noch die folgenden Akkumulatoren ausgestellt. Der Akkumulator von Barrier, Tourville und Godeau, genannt „Elektrodock", besteht aus[28]) vier in einander gesetzten Bleicylindern von ca. 30 cm Höhe, deren weitester einen Durchmesser von 10 cm hat. In diese Cylinder sind etwa 1 bis 2 mm breite und etwas tiefere Nuten in einem Abstand von 1 mm von einander rund herum eingedreht. Diese Rillen werden ausgefüllt mit einem Gemisch von Bleiglätte mit Syrup, Glycerin oder dergleichen Klebstoff.

Die beiden erstgenannten Konstrukteure haben in Verbindung mit Legay die Füllmasse dieser Platten später geändert[29]). Es wird nicht reine Bleiglätte angewendet, sondern ein Gemenge, bestehend aus drei Theilen platinirter Kohle, zehn Theilen Bleiglätte, zehn Theilen der Oxyde des Antimon, Wismuth oder Mangan mit einer hinreichenden Menge Zucker oder Glykose, so dass das Ganze ein knetbarer Teig wird. Dabei ist dann noch die Einrichtung getroffen, dass die gerillten Träger dieser Füllmasse am Boden oder Deckel des umhüllenden Gefässes derartig befestigt werden, dass jede Platte für sich ein Element bildet.

Die Benutzung organischer Stoffe zur Festigung der aktiven Masse und zum Porösmachen derselben, nachdem die organischen Bestandtheile wieder aus der Füllmasse durch Lösung oder Elektro-

---

[25]) Chem. News 1896. Bd. 73, p. 191.
[26]) U. S. P. 454187.
[27]) D. R. P. 92276.
[28]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 419.
[29]) D. R. P. Nr. 30728.

lyse entfernt sind, finden wir in den Patenten[80]) der Elektricitätsgesellschaft Triberg wieder, welche mit derartigen Akkumulatoren neuerdings auf den Markt tritt. Als Füllmasse dient eine Mischung von Mennige mit Glycosiden, z. B. Koniferin, Saponin, Quercitrin etc. Diese Mischung b wird in Bleitröge e (s. Fig. 23 u. 24) gefüllt, welche mit vertikalen Ansätzen d die Stromzuleitung besorgen zur aktiven Masse. Diese Kästen werden in Trägerformen über einander geschichtet und stehen durch die in den Trägern angebrachten Durchbohrungen c mit dem Elektrolyt in Ver-

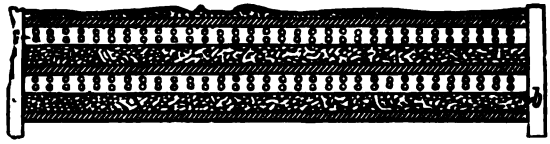


Fig. 23.

bindung. Die Anordnung erinnert an die älteste Form der de Khotinsky'schen Elemente.

Die Anwendung von Legirungen und Gemischen findet sich auch in dem Patent von Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont[81]). Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Absicht, möglichst poröse Bleiplatten zu gewinnen. Das suchen die Patentinhaber auf verschiedene Weise zu erreichen, z. B. dadurch, dass sie eine Legirung aus Blei mit Zink, Antimon oder Wismuth herstellen; daraus formen sie die Elektrodenplatten und lassen nun durch den Strom die Platten zersetzen, es bleibt dann der von dem Zink, Antimon oder Wismuth eingenommene Raum leer, und die Elektrode ist sehr porös. Dasselbe lässt sich auch erreichen durch galvanische Ueberkleidung einer Platte mit Blei und Kupfer und nachherige Zersetzung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure, indem eine solche Platte als Anode das Kupfer zu Kupfervitriol abgibt. Auch auf mechanische Weise wollen die genannten Erfinder eine vergrösserte Oberfläche herstellen, indem sie die dünnen Bleiplatten durch feine Nadelstiche perforiren oder punktiren.

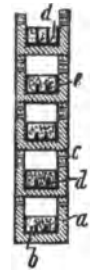


Fig. 24.

[80]) D. R. P. Nr. 88722, 91137, 92438.
[81]) D. R. P. Nr. 22816.

122. Aus einem Akkumulator, dessen ursprüngliche Bedeutung lediglich in seiner Anordnung zu finden war, hat sich im Laufe der Jahre ein sehr leistungsfähiger Akkumulator, der Bleistaubakkumulator, herausgebildet; es ist der anfänglich de Khotinsky patentirte, welcher von der Elektriciteits Maatschappy in Rotterdam fabricirt wurde. Durch drei Patente von 1884—1886 ist de Khotinsky sein Akkumulator gesichert. Die Elektroden sind gewölbt oder umgekehrt dachartig (Fig. 25) zur Aufnahme der Füllmasse und können aus irgend welchen Leitern (Blei, Kohle, Quecksilber etc.) bestehen. Diese liegen auf dem Boden eines flachen Kastens F, und sind die einzelnen Elektroden durch nicht poröse, niedrige Scheidewände aus Holz, Glas, Porcellan, Steingut oder Hartgummi (Fig. 26) von einander isolirt. Der Kasten kann rechteckig oder kreisförmig sein, im ersten Falle liegen die Elektroden harkenartig neben einander, so dass ab

Fig. 25.

Fig. 26. Fig. 27.

wechselnd positive und negative Elektroden auf einander folgen (Fig. 27). Der Kasten darf selbstverständlich kein Leiter für den Strom sein; die Masse, woraus er besteht, ist freigelassen. Auch kann die Lagerung der Elektroden in flachen Ebonitkästen oder auf sonst wie isolirenden Unterlagen in Holzkästen erfolgen, wie die Figur zeigt.

In einem Zusatzpatent aus dem Jahre 1886 wird die Konstruktion insofern erweitert, als mehrere dieser flachen Kästen auf isolirenden Zwischenlagern, deren Böden bis auf Ansatzleisten ganz fortgenommen werden, oder doch vielfach durchlöchert sind, über einander gruppirt werden, so dass sie, in einem grossen Gesammtkasten lagernd, durch eine gemeinsame Flüssigkeit bespült werden (Fig. 28).

Ein weiteres Patent vom 18. Juli 1885[32]) erstreckt sich auf die Herstellung der Elektroden. Es werden Gerippe gepresst aus Blei, welche an den Rippen seitliche Fortsetzungen, die etwas

[32]) D. R. P. Nr. 35396.

nach oben gebogen sind, haben. Zwischen diese Rippen wird die Füllmasse (Bleioxyd etc.) gebracht, und die Rippen verhindern das Herausfallen der Füllmasse. Diese Form der Plattenträger wird auch jetzt noch als Grundlage für die neueren Akkumulatoren der Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen fabricirt. Die einzelnen Gerippe für die Platten sind aus gepresstem Blei, und

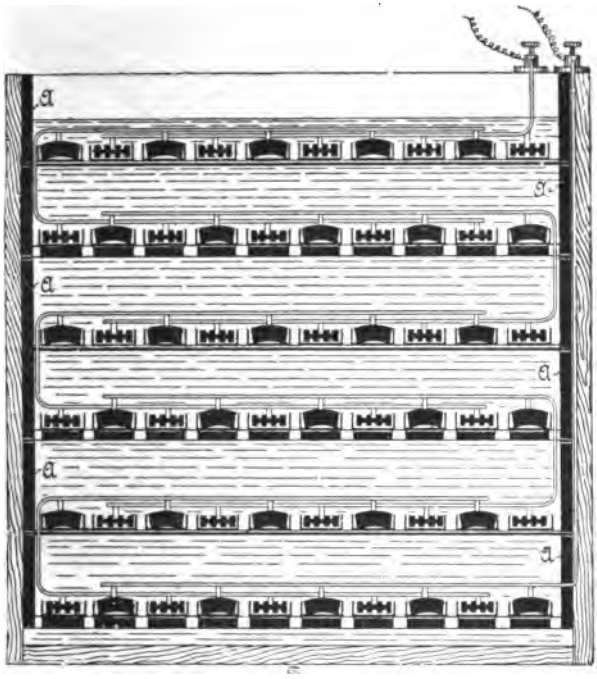


Fig. 28.

zwar je nach der Anwendung für schnelle Entladung in der (Fig. 29) dargestellten natürlichen Grösse, für langsame in der höheren Form, wie sie Fig. 30 darstellt. In diese Gerippe wird die aktive Masse eingeschmiert sowohl für die positive wie für die negative Platte; aber die positiven und negativen Platten unterscheiden sich durch die Anzahl der Rippen; bei letzteren stehen die Rippen weiter aus einander als bei den positiven, da aus den negativen das Herausfallen der Füllmasse seltener ein-

tritt. Diese kleinen Platten können in zwei verschiedenen Anordnungen zu grösseren Platten vereinigt werden. Die horizontale Anordnung wird durch Fig. 31 veranschaulicht. Die kleinen Platten sind vertikal einseitig an dicke Bleistangen gelöthet, welche so weit von einander an eine horizontale Stromzuführungsstange

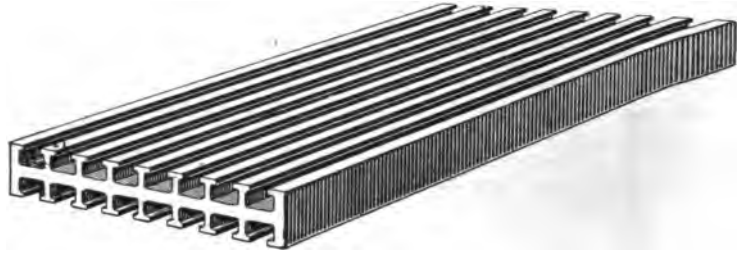


Fig. 29.

gelöthet sind, dass die freien, durch dünne Kautschukbänder geschützten Enden der anderen Platte zwischen ihnen gerade Platz haben. So entstehen zwei in einander greifende Harken, wobei die mit negativen Platten eine Zinke mehr hat als die positive.

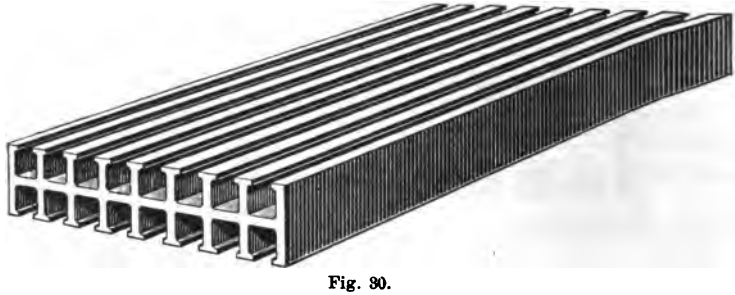


Fig. 30.

Die einzelnen Zinken sind durch die Kautschukbänder hinreichend getrennt, um eine Flüssigkeitsschicht zwischen sich aufzunehmen, die die Elektrolyse ermöglicht. Diese horizontale Lagerung hat sich nicht bewährt. In neuerer Zeit kommen nur Platten mit vertikaler Anordnung zur Verwendung. Dabei löthet man nach Anleitung von Fig. 32 die kleinen Platten vertikal über einander an beiden Seiten an lange Bleistreifen, welche am oberen Ende seitlich vorspringende Nasen haben. Wieder werden mehrere

solcher grosser Platten zu Elektroden durch Anlöthen der überstehenden Stromzuführungsstangen an eine horizontale Leiste (siehe Fig. 33) vereinigt, und die positive und negative Elektrode greifen mit ihren Platten wiederum harkenartig in einander. Die

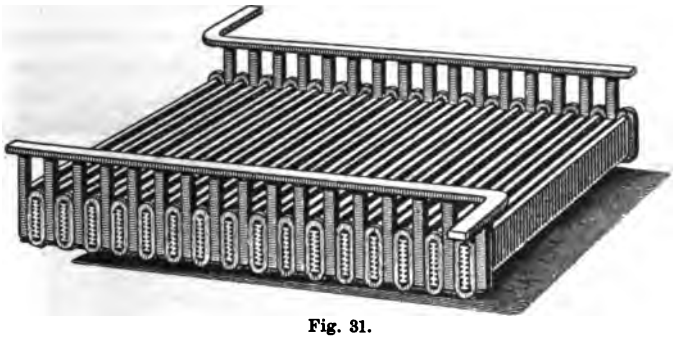


Fig. 31.

vorspringenden Nasen, welche übrigens zuerst bei Platten der El. Pow. Storage Comp. angewendet wurden, gestatten nun eine Aufhängung der Elektroden auf zwei seitlichen, schräg angelegten

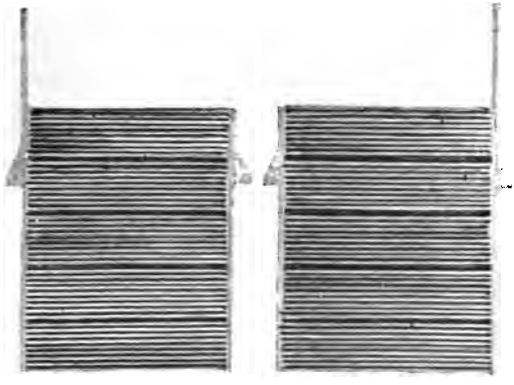


Fig. 32.

Glasplatten, wobei die + Platten durch u förmige Hartgummi-Hüllen noch besonders von der Glasplatte isolirt sind.

Die Platten werden durch Glasröhren von einander isolirt und durch Hartbleifedern von den Gefässwänden aus gegen einander gedrückt. Da die Bleiträger der Platten unter 300 Atmosph. Druck gepresst werden, wird eine grosse Gleichförmigkeit der

Struktur erreicht. Diese Träger werden mit einer aus reinem Bleistaub und Bimstein hergestellten Mischung angefüllt. Der feine Bleistaub wird nach Patent 70348 dadurch erzeugt, dass geschmolzenes Blei aus einer Düse herausgepresst wird und beim Austritt zerstäubt. Diesem überaus feinen Pulver wird Bimstein in grösserem Volumenverhältniss beigemischt. Ist die Platte hier-

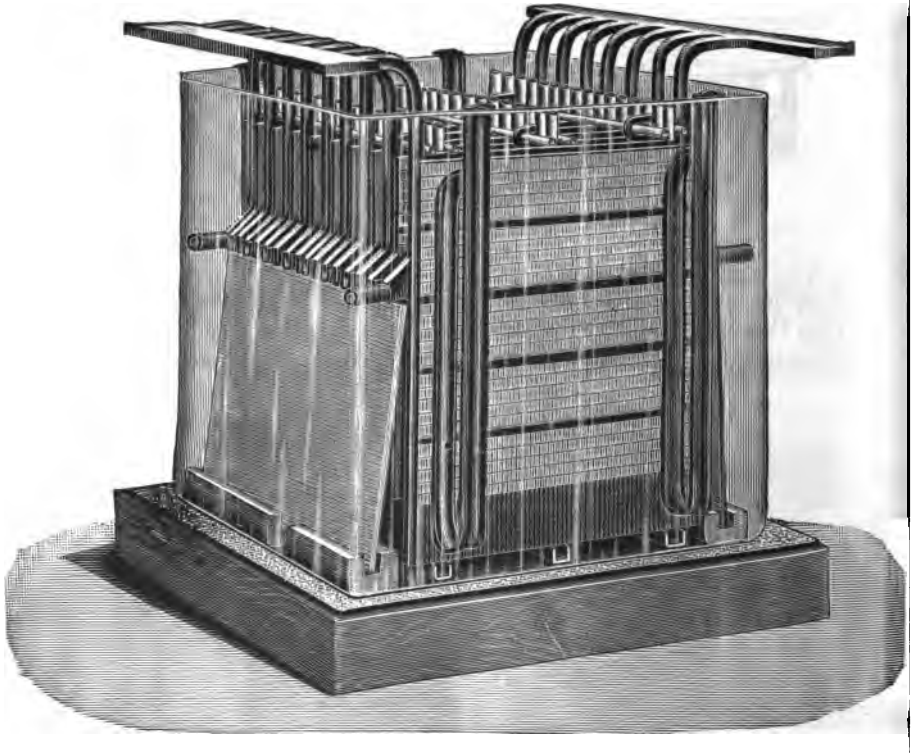


Fig. 33.

mit angefüllt, so wird sie formirt; dadurch wird der Bleistaub in Bleisuperoxyd verwandelt. Die hierbei eintretende Volumenvergrösserung bewirkt, dass der Bleistaub in die Poren des Bimsteins völlig eindringt und dadurch ein sehr festes, aber doch poröses Material entsteht, welches der Säure eine möglichst grosse Oberfläche bietet, andererseits auch den entstehenden Gasen einen

freien Abzug gestattet, so dass einseitige Sulfatbildungen, respektive Lokalaktionen ausgeschlossen erscheinen. Da für die negative Platte die gleichen Eigenschaften nur förderlich sind, werden beide Platten auf die gleiche Weise hergestellt. — Es ist der Fabrik in Folge dieser Einrichtung möglich, ihre Garantie auch aufrecht zu erhalten, wenn etwaige Ueberanstrengungen stattgefunden haben, so dass die Ladung völlig verbraucht sein kann, ohne dass man einen Zerfall der Platten befürchten muss. Daher begegnet man bei diesen Akkumulatoren auch Entladungen in 1 Stunde und Ladestromstärken, die das Doppelte der normalen erreichen dürfen. Die Akkumulatoren werden für stationäre Betriebe in 2 Typen gebaut, der N-Type in Glasgefässen und der Y-Type in mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen; bei ersteren ist die durchgängige Breite 33, die Höhe 38 cm, bei letzteren sind die entsprechenden Maasse 52 und 46 cm. Die von der Fabrik angegebenen Kapacitäten sind für den kleinsten Akkumulator 20 A. St. bei 1 stündiger und 44 A. St. bei 10 stündiger Entladung, bei den grössten entsprechend 1680 A. St. und 3730 A. St. Da jedoch für die einzelnen Angaben keine Gesetzmässigkeit zu entdecken ist (die Peukertsche Formel liefert für die verschiedenen Typen ganz verschiedene Werthe), so lohnt es sich nicht, darauf vom wissenschaftlichen Standpunkt einzugehen. Wegen des verhältnissmässig geringen Gewichtes der Füllmasse ergiebt sich per kg Gesammtgewicht eine grosse Kapacität, z. B. für Type N 12 mit 492 A. St., bei 10 stündiger Entladung erhält man 4,3 A. St. Kapacität per kg, bei 5 stündiger Entladung 3,5 A. St.

Für transportable Zwecke baut die Firma eine ganze Reihe Typen von 180 A. St. Kapacität bis herunter zu 5 A. St. bei einem Gesammtgewicht von ca. 1 kg. Die für Eisenbahnzugbeleuchtung passendste ist Type Z 3, von welcher vier Zellen, zu einer Batterie in einem gemeinschaftlichen Kasten geordnet, 60 kg wiegen, 2 solche Batterien hinter einander geben mit 15—16 Volt Spannung für die $1^1/_2$ Watt-Lampen der Fabrik hinreichenden Strom für einen Personenwagen. Die Kapacität einer solchen Zelle ist bei 16 stündiger Entladung 70 A. St.

123. In dem Brush-Akkumulator[33]) sind die Elektroden wesentlich gewellte Bleiplatten oder rostförmige Rahmen; diese werden zunächst auf chemischem Wege blank geputzt, dann in ein

[33]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 131.

Gefäss gebracht, und auf die obere Seite wird Bleisulfat in Pulver- oder Breiform aufgebracht. Jetzt giesst man eine gewöhnliche Kochsalzlösung oder Ammoniak, resp. ein anderes Salz haltendes Wasser ein und verbindet die Bleiplatte mit einer Zinkplatte; durch die nun beginnende Elektrolyse wird das Bleisulfat zu schwammigem Blei reducirt, während ein Aequivalent Zink zu Zinksulfat verwandelt wird, das in der Lösung aufgeht. Hat man so die eine Seite der Bleiplatte präparirt, wiederholt man dasselbe Verfahren auf der andern Seite. Nachdem etwa niedergeschlagenes Zink ausgewaschen ist, kann man sofort „laden". Jedoch zeigt die negative Platte bei der grossen Wasserstoffaufnahme eine geringe Dauerhaftigkeit. Um diese zu erhöhen, will Brush zunächst alle Platten als positive Elektroden verwenden und dann in den Platten, welche negativ werden sollen, das Superoxyd wieder reduciren. Statt dieses Verfahrens kann man auch direkt die blanke Bleiplatte in eine Lösung essigsauren oder salpetersauren Bleies stellen und durch eine damit verbundene Zinkplatte Bleischwamm niederschlagen lassen. Nur muss dieser Process sehr langsam ausgeführt werden, damit der Bleischwamm an der Platte fest haftet. Dann sind trennende Schichten im Element, z. B. Filz oder Asbest, nicht nöthig. Die Flüssigkeit in den Elementen ist auch hier verdünnte Schwefelsäure. Es wird über die Brauchbarkeit viel Gutes gesagt; so soll der Arbeitsverlust nur 15 bis 20 % betragen; die Kapacität soll eine sehr grosse sein; es sollen z. B. 20 Zellen von je 64 Quadratzoll Fläche acht Brush-Lampen fünf Stunden lang speisen können.

124. In dem Patent von Gerald, Fitz-Gerald und Jones[34]) sind die eigentlichen Elektroden gleichgültig; sie führen in zwei durch eine poröse Scheidewand von einander getrennte Zellen. Diese sind beide ausser mit der elektrolytischen Flüssigkeit (Schwefelsäure 10 %) auch mit Bleioxyd oder einem andern in der Flüssigkeit unlöslichen Bleisalz angefüllt. Die Zersetzung bezieht sich dann auf dieses Bleisalz, und die Zersetzungsprodukte sollen auf den Elektroden niedergeschlagen werden.

Auch Dun's Akkumulator[35]) verlegt die wirksame Substanz in die Flüssigkeit. Die Elektroden sind entweder Kohle oder ein in der Flüssigkeit unlösliches Metall. Das Elektrolyt ist ein

---

[34]) D. R. P. Nr. 30216.
[35]) D. R. P. Nr. 38383.

Metalloxyd, z. B. Silber-, Kupfer-, Mangansuper- und Nickeloxyd etc. in kaustischem Kali oder Natronlauge.

Endlich mag hier noch der Akkumulator von Bradley[86]) erwähnt werden, der wenigstens eigenartig ist gegenüber den bisher erwähnten. Die Elektroden sind Kohlenplatten. Diese werden so angeordnet, dass die eine Platte am Boden, die andere am oberen Rande der Zersetzungszelle befestigt ist. Die Flüssigkeit besteht aus einer Brommetalllösung. Die Zersetzung durch den Strom bewirkt die Niederschlagung des Metalles an der oberen, negativen Kohlenplatte, während das Brom auf die untere Platte fällt und hier einen negativen Ueberzug bildet.

125. Eine Verbindung des Planté'schen Verfahrens mit dem von Faure finden wir in dem Akkumulator von Gebr. Tudor 1884, welcher fabrikmässig hergestellt wurde von der Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Berlin, vormals Müller und Einbeck in Hagen, und wohl die grösste Verbreitung gefunden hatte. Die positiven und negativen Platten wurden früher auf gleiche Weise hergestellt; sie unterschieden sich nur durch die Dicke. Während die negative Platte ca. $1^1/_2$ mm stark ist, hat die positive 3 mm Dicke. Beide Platten sind mit horizontal verlaufenden Rippen versehen, die unter sich $1^1/_2$ mm Abstand haben und bei den negativen Platten 2, bei den positiven 3 mm hoch sind. Die Rippen sind auf beiden Seiten der Platte genau symmetrisch angeordnet. Die Platten sind gegossen, nicht gewalzt und werden durch langsame Oxydation zunächst mit einer dünnen Schicht Superoxyd bedeckt. Dann werden die zwischen den Rippen liegenden Furchen mit Mennige beladen, doch nicht mit einem Male, sondern successive, so dass zunächst eine dünne Schicht Mennige aufgetragen und nach dem Planté'schen Verfahren in Superoxyd verwandelt wird. Dann wiederholt man dieselbe Operation, bis die Rippen überdeckt sind mit aktiver Masse. Dadurch soll die Bildung von Schwefelblei zwischen dem Träger und der aktiven Masse gänzlich vermieden sein. Es dauert die Formirung entsprechend dem Planté'schen Verfahren ziemlich lange, dann erweisen sich die Platten aber auch als durchaus dauerhaft und leistungsfähig, und besonders sind sie im Stande, schnelle Entladungen und Unregelmässigkeiten des Betriebes ohne Schaden zu ertragen. Während die alte Tudor-Type bei 13,6 kg

[86]) D. R. P. Nr. 34454.

Bleigewicht nur 12 qdm aktive Fläche hatte, haben diese Typen bei 6,5 kg Bleigewicht 65 qdm aktive Fläche. Die Flüssigkeit ist Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,115 (resp. 19° der Baumé-schen Skala) nach der Entladung und 1,145 nach der Ladung. Nach einem Gutachten von W. Kohlrausch war der Nutzeffekt bei Tudor'schen Akkumulatoren, welche ohne Renovirung bereits drei Jahre gearbeitet hatten, 82,5 % Volt-Ampère bei einer mittleren Ladungsspannung von 2,147 Volt und einer mittleren Entladungsspannung von 1,883 Volt.

Inzwischen hat die Fabrik die Verwendung der Mennige gänzlich aufgegeben. Das Herausfallen der Füllmasse trat ein, und das war auch vorgesehen: es sollte die Mennige zunächst die aktive Masse darstellen, während die Bleiplatte allmählich an dem Zersetzungsprocess theilnehmen sollte und in demselben Maasse, wie die Mennige herrausfiel, die Arbeit übernehmen musste. Da-

Fig. 34.

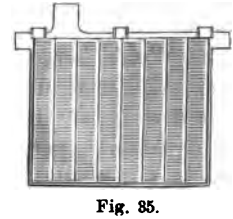


Fig. 35.

her werden die positiven Platten jetzt aus reinem Blei hergestellt, welches mit einer grossen Anzahl tiefer Furchen versehen ist. Diese Furchen lassen einzelne Kämme zwischen sich und sind durch horizontale Rippen wie in Fig. 34 gehalten. Durch diese Rippen wird den Platten Steifigkeit gegeben. Die Kämme dringen so tief in die Platte, dass die Seele der Platte nur ca. $^1/_8$ der Plattendicke beträgt. Die Plattendicke beträgt ca. 12 mm. Diese Platten werden einem abgekürzten Planté'schen Formirungsverfahren unterworfen, welches in ca $1^1/_2$ Monaten die Platten gebrauchsfähig macht. Bei Platten für schnelle Entladung wird diese Formirung ausgedehnt, um eine tiefere wirksame Schicht zu bekommen. Die negativen Platten sind Bleigitter mit Füllmasse. Das Bleigitter besteht aus einem festen Rahmen, welcher durch vertikale Rippen gestützt ist; zwischen diesen Rippen verlaufen horizontale, ca. 1,5 mm dicke Bleistreifen, welche einen leeren Raum von etwa 3 mm Breite zwischen sich lassen. Dieser

Raum wird mit einer Masse aus Bleiglätte, die durch geeignete Zusatzkörper porös gemacht ist, angefüllt. Diese Platten (Fig. 35) werden nach oberflächlichem Trocknen in Schwefelsäurelösung gesteckt und dann nochmals getrocknet, dann haben sie ein hellgraues, körniges Ansehen und sind recht fest. Die Formirung vollzieht sich bei der ersten längeren Ladung im fertigen Akkumulator in hinreichender Stärke. Die Dicke der negativen Platten für stationären Betrieb ist die gleiche wie die der positiven. Für transportable Elemente werden auch Halbplatten angewandt. Für grössere Beanspruchung werden die negativen Platten mit dichterem Gitter hergestellt, sonst unverändert. — Die Vorzüge der positiven Platten sind die Vermeidung der Füllmasse, damit die Vermeidung des Herausfallens der aktiven Masse und die Bildung von Bleischwammwucherungen an der negativen Platte. Denn die herausfallende Substanz, welche in die Lösung übergeht, wird beim Laden an der negativen Elektrode niedergeschlagen und bildet hier die gefährlichen Bleibäumchen.

Zu Elementen werden die Platten so zusammengefügt, dass 1 negative Platte mehr vorhanden ist als positive, resp. dass an beiden Enden negative Halbplatten angeordnet sind. Die Platten hängen entweder direkt auf dem Glaskastenrand oder bei Holzkästen auf gläsernen Stützscheiben. Von einander sind die Platten durch Glasröhren isolirt, und durch Hartbleifedern werden die Platten fest zusammengehalten. Die Elemente sind in Grössen von 9 kg Gewicht bis zu 1855 kg und bei 5stündiger Entladung mit 27 A. St. bis 9600 A. St. Kapacität vorhanden.

126. Das Patent Müller's in Kohlscheid bei Aachen[37]) umfasst die Herstellung von Platten und deren Anordnung. Fein pulverisirter Retortengraphit wird mit Mennige oder sonst einem Bleioxyd im Volumen-Verhältniss 3 : 1 innig gemischt, und daraus werden Platten gepresst, welche getrocknet eine ziemlich hohe Festigkeit erlangen. Diese Platten werden durch Scheidewände aus einem gegen die verdünnte Schwefelsäure genügend widerstandsfähigen, die Elektricität schlecht leitenden und dabei für Flüssigkeiten durchlässigen Material, wie namentlich hinlänglich dichte Gewebe von Hanf, Flachs, Asbest, Wolle, Glaswolle etc., von einander getrennt. Um den Leitungswiderstand durch Vergrösserung der Oberfläche zu vermindern, kann auch so verfahren

[37]) D. R. P. Nr. 20833.

werden, dass die Scheidewände spiralförmig oder zickzackförmig gebogen werden, und die zwischen denselben entstehenden Zwischenräume mit dem Gemenge aus Kohle und Bleioxyd angefüllt werden. Es sind diese Akkumulatoren daher wesentlich dasselbe, wie der Akkumulator von Grout, Jones und Sennet, den ich oben erwähnt habe, denn praktisch wurde bei diesem auch nur Mennige in Verbindung mit Kohle angewandt, wenn auch das Wort Mennige vermieden war.

Eine eigenartige „Formirung" der positiven Platten hat Gérard Lescuyer angegeben[88]). In eine alkalische Lauge von 32—35° Baumé wird 15—20 g Bleigelb oder Bleiglätte während des Kochens der Lösung gemischt. Sobald die Lösung auf 70° Celsius erkaltet ist, wird eine Bleiplatte als Anode hineingehängt, während der Kochtopf selbst als Kathode dient. Die Anode überzieht sich durch die Einwirkung des Stromes mit rother Mennige oder mit Bleioxyd, während sich das Blei als loses Pulver an die Wandung des eisernen Topfes begiebt. Ist die Temperatur auf 15° erkaltet, so hört der Niederschlag an der Anode auf, und der Ueberzug nimmt eine bräunliche Färbung an. Auf diese Weise kann man in drei bis vier Stunden eine Bleiplatte von 2 mm Dicke vollständig transformiren; dabei wird das Oxyd krystallinisch. Lässt man während der Elektrolyse die Mischung kochen, so haftet der Ueberzug nicht an der Platte, diese wird vielmehr selbst gelöst. Man kann diesen Umstand benutzen, um das Bad wieder herzustellen, indem man den Topf zur Anode macht; dann oxydirt wieder das Bleipulver und löst sich in der Lauge. Hat man die Bleiplatte formirt, so wäscht man mit schwach angesäuertem Wasser die Reste der Soda wieder aus. Die Platten sollen eine grosse Kapacität besitzen.

127. Die uneingeschränkteste Verwendung von Bleisuperoxyd finden wir bei Tribe[89]), welcher das reine PbO_2 in Pulverform in einen Rahmen presst, der an drei Seiten aus Holz oder Schiefer, Porcellan etc., dessen vierte Seite aus einem leitenden Material gebildet ist. Es ist dabei natürlich nicht nothwendig, das Bleisuperoxyd erst durch einen Strom herzustellen. Es kann bei der Entladung, wenn eine derartige Platte einer reinen Bleiplatte gegenübersteht, natürlich nur eine Reduktion stattfinden, indem

[88]) Lum. élect. 1890, p. 558.
[89]) D. R. P. Nr. 23817.

die Bleisuperoxydplatte der reinen Bleiplatte gegenüber stark negativ ist, sich also mit Wasserstoff bedeckt, welcher das Superoxyd reducirt. Dass ein solches Element sehr dauerhaft wäre, ist kaum anzunehmen.

128. Dies wurde dagegen sehr gerühmt bei dem Akkumulator Aron's[40]). Auf die sehr inhaltreiche Arbeit, mit welcher Aron seinen Akkumulator einführte, werden wir im nächsten Kapitel ausführlicher einzugehen haben; hier handelt es sich um die Konstruktion des Apparates selbst. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine grosse Oberfläche das wirksamste Mittel zur Verbesserung der Akkumulatoren sei, und dass es dabei nothwendig sei, das Bleipulver doch fest mit der Platte zu verbinden, um Dauerhaftigkeit zu erzielen, kam Aron auf die Anwendung des Kollodiums als Bindemittel. Obwohl Kollodium ein Isolator ist, zeigte sich dasselbe doch hierzu geeignet. Aron fand nämlich, dass Metalloxyde mit Kollodium gemischt allmählich in den Zustand einer chemischen Verbindung übergehen. Kollodium ist bekanntlich in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich; solange die Platte aus Kollodium und Superoxyd noch frisch ist, löst sich das Kollodium in jener Mischung gleichfalls, sobald jedoch die Platte eingetrocknet ist, löst sich das Kollodium nicht mehr; die so gebildete Masse nennt Aron „Metallodium". Zur Erzeugung seiner Akkumulatoren verwendete Aron das „Bleimetallodium", bestehend aus einer Mischung von Mennige mit Kollodium. Zur Vermehrung der Haltbarkeit wird noch Asbest in die Mischung gethan. Diese Platten sind als Ganzes leitend, nicht etwa so, dass der Strom durch die in den Poren befindliche Flüssigkeit von Metallkörnchen zu Metallkörnchen dringt, sondern die Platte leitet auch in trockenem Zustande. Die zwischen den Metalltheilchen gelagerte Cellulose bedingt aber für die Flüssigkeit ein tieferes Eindringen in die Platten und dadurch eine erhebliche Vergrösserung der wirksamen Oberfläche. Bei der Ladung wird an der negativen Elektrode Blei und Schiessbaumwolle reducirt, während an der positiven Platte der Salpetersäure-Rest in der Schiessbaumwolle die Oxydation begünstigt. Bei der Entladung stellt sich der frühere Zustand wieder her. Leider hat Aron, wie es scheint, diese Gedanken nicht weiter verfolgt, und der Akkumulator ist im Versuchsstadium stehen geblieben.

---

[40]) D. R. P. Nr. 21957.

129. Von dem Faure'schen Akkumulator unterscheidet sich der von Kornblüh[41]) nur durch die Beseitigung der festen Bleiplatten. An deren Stelle verwendete er Bleidrahtnetze, in welche ein Brei aus Mennige mit irgend einem Bindemittel eingepresst wird. Die Platten sind 6 mm dick, und 10 Platten, welche ein Element bilden, wiegen 30 kg. Die Wirkungsweise und die Behandlung dieser Akkumulatoren ist natürlich genau die des Faure'schen Elementes.

In der weiteren Ausführung seiner Patente kommt Somzée[42]) dem Volckmar'schen Gitter sehr nahe. Um das Werfen der Gitter-Platten, das Herausfallen der Oxydmasse und die damit verbundene schnelle Vernichtung der Gitter zu verhüten, wird die ursprünglich vorhandene Gitteröffnung durch eine Mittelwand geschlossen. Diese dünne Mittelwand wird aber selbst wieder durchbohrt, so dass in der Mitte jeder durch eine Wand in eine vordere und hintere Hälfte getheilten Masche a des Gitters b ein Loch c entsteht. Nun wird von beiden Seiten in das Gitter Mennige eingepresst, die durch geeignete Bindemittel oder auch mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt ist. Beim Trocknen der Platte bildet die Füllmasse dann natürlich ein in den Maschen des Gitters durchaus fest sitzendes Ganze. Beim Laden und dem dadurch bedingten Umwandlungsprocess der Mennige in Superoxyd erfolgt eine Volumenvergrösserung der Füllmasse und dadurch ein fester Anschluss an die Gitterwände. Beim Entladen erfolgt dann wieder eine Kontraktion, und es werden die vorstehenden Mennigestücke gegen die trennende Wand gedrückt, so dass niemals zu befürchten ist, dass die Leitung unterbrochen werde. Das Herausfallen der Füllmasse scheint hier allerdings fast unmöglich zu sein, doch sind Beobachtungsresultate nicht bekannt geworden. Eine Wiederaufwärmung hat dieser Akkumulator in dem englischen Patent 1895 Nr. 11659, an Herrn Noblet verliehen, erlebt. Einen neuen Gedanken kann ich wenigstens nicht darin entdecken.

130. Eine eigenartige Herstellung der Platten finden wir bei Gardner in Brookline 1886[43]). Aus einer Bleiplatte werden durch passende Einschnitte (Fig. 36) Stege B ausgeschnitten, welche durch schmale Streifen C mit dem übrig bleibenden Rahmen

[41]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 419.
[42]) D. R. P. Nr. 28759.
[43]) D. R. P. Nr. 36401.

A der Platte zusammenhängen. Diese Stege werden umgebogen gegen die Platte, so dass sie senkrecht auf den Platten stehen; dann werden die Ränder der Stegreifen nach oben aufgebogen, so dass sie flache Mulden bilden. In diese wird die Füllmasse gepackt. Die Füllmasse wird auf folgende Weise hergestellt. Gleiche Theile pulverisirter Kohle und Mennige werden innig gemischt; zu drei Theilen dieser Mischung wird ein Theil kalcinirter Magnesia hinzugesetzt und das Ganze wiederum gut durch einander gemischt. Zu diesem Pulver giesst man verdünnte Salzsäure (1 Theil Salzsäure auf 4 Theile Wasser), eventuell Salzmutterlauge hinzu, so dass eine Paste gebildet wird, die in die Mulden

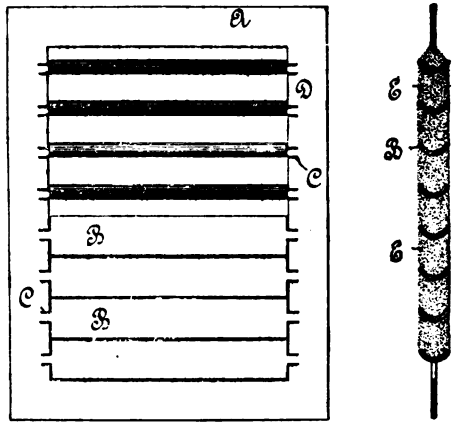


Fig. 36.

fest eingepackt wird und den Raum E zwischen einer und der andern Mulde völlig ausfüllt. Bei langsamem Trocknen erhärtet die Masse und wird ausserordentlich fest und steinartig, dabei hinreichend porös, um den Eintritt der elektrolytischen Flüssigkeit vollauf zu gestatten. Diese Platten werden in der Zersetzungszelle vertikal neben einander angeordnet. Der Ladungs- und Entladungsvorgang vollzieht sich wie bei den andern Mennige benutzenden Akkumulatoren.

Die Muldenform findet sich wieder in A. Lehmann's Patent[44]), welches jetzt von der Firma Lehmann & Mann

[44]) D. R. P. Nr. 74068.

ausgebeutet wird. Die Trägerplatte wird in einer eigenartigen Giessform gegossen. Ein kräftiger Rahmen trägt horizontal gerichtete Mulden, welche sich abwechselnd nach rechts oder links öffnen. Diese Mulden sind wieder von rechteckigen Löchern durchsetzt, so dass thatsächlich von den Mulden nur Streifen übrig bleiben und das Ganze gitterartig aussieht. Der Rahmen wird durch zwei vertikal und horizontal durch die Platte kreuzweise durchgehende Ständer gestützt. In diese Mulden wird die aktive Masse eingetragen und bildet durch die Oeffnungen der Mulden hindurch ein zusammenhängendes Ganze. An dem Rahmen sind Fahnen, welche zu Nasen umgebogen sind, und mit diesen werden die Platten auf den Rand der Glasgefässe direkt aufgehängt, von einander durch gut befestigte Glasröhren getrennt und durch Holzleisten mit Gummipfropfen von der Gefässwandung abgedrückt. Da die Breite der Mulden ca. 8 mm ist, und sie 10 mm von einander auf jeder Seiten abstehen, so nehmen die Platten eine sehr grosse Menge aktiven Materials auf, so dass die Kapacität verhältnissmässig hoch ist: 5—6,5 A. St. pro Kilogramm Elektrodengewicht. Die Akkumulatoren kommen in den Grössen 18×14, 18×21, 27×21 cm für die Platten zur Verwendung.

Auch die Akkumulatoren der elsässischen Elektricitätswerke[45]) haben die Träger zu jalousieartig über einander liegenden Rippen mit Querleisten ausgebildet, wodurch grosse Oberfläche und Festigkeit der Platte erreicht wird. Ganz analog sind die Akkumulatoren des Leitner'schen Elektricitätswerkes in Berlin. Durch eine eigenartige Giessform, bei welcher von beiden Seiten schräg nach unten gerichtete Zapfen gegen einander stossen, sind horizontale Querrippen gebildet, die auf der Aussenseite schräg nach oben aus einander stehen, in der Mitte der Platte an einander schliessen und so Krippen bilden, die durch gegen einander verschobene, bis zur Mitte der Platte reichende vertikale Rippen gehalten werden. Die vertikalen Rippen auf jeder Seite haben einen Abstand von ca. 16 mm, die horizontalen von 4 mm, so dass eine grosse Menge aktiven Materials eingefüllt werden kann. — Die von derselben Firma hergestellten Blei-Zink-Akkumulatoren haben für grössere Zellen keine Bedeutung, sie werden nur für kleinere Zellen und vorübergehenden Betrieb hergestellt. Haltbar sind sie nicht.

---

[45]) Elektr. Anzeig. 1897, p. 1432.

Eine sehr grosse Menge aktiven Materials mit freiem Säurezutritt erreicht Washburn[46]). In rechteckige Holzkästen, mit Bleiblech ausgeschlagen, stellt er einen durchlochten Bleikasten, den Raum zwischen diesem und dem Holzkasten füllt er mit dem negativen Material. In den inneren Bleikasten stellt er eine nichtleitende poröse Zelle, in welcher ein System von gelochten, mit aktiver Masse gefüllten Röhren die positive Elektrode bilden.

131. Ebenfalls eine grosse Menge aktiven Materials schliessen die Akkumulatoren von Johnson und Holdrege[47]) ein, bei welchen Bleiplatten einseitig mit vorstehenden Rippen versehen werden, zwischen welche die aktive Masse eingebracht wird. Zwei solcher Platten werden mit den ausgefüllten Seiten gegen einander gelegt, so dass die aktive Masse völlig eingeschlossen ist. Um der Säure Zugang zu diesem Material zu geben, werden die Bleiplatten perforirt und in die Löcher vor der Einbringung der aktiven Masse konische Stahlstifte eingesteckt. Diese Stifte werden nachher wieder herausgezogen und lassen dann eine kegelförmige Vertiefung in der aktiven Masse zurück, so dass dadurch der Säure eine grosse Oberfläche geboten wird.

Das Herausfallen der Füllmasse sucht Menges[48]) dadurch zu verhindern, dass er die Gitterstäbe rillenförmig aushöhlt, so dass die Bildung zweier entgegengesetzter Kegel entsteht, wie bei den Volckmar'schen Gittern.

Den gleichen Zweck verfolgt Barbier[49]), indem er auf die ebene, dünne Bleiplatte abgestumpfte Bleikegel mit der schmalen Grundfläche aufsetzt, diese halten die dazwischen geschmierte Füllmasse fest.

Die Idee Reynier's[50]), das Abfallen durch Trennung der Elektroden mittelst fester, aber poröser Scheidewände, welche fest anliegen, zu verhüten, ist nach Aron's Versuchen (siehe unten) nicht zu empfehlen.

Nicht nur die Trennung der negativen und positiven Platten, sondern sogar die Verhinderung der Ausdehnung der negativen

---

[46]) Elect. engineer N. Y. 11, p. 546.
[47]) Lum. élect. 1890, Nr. 52.
[48]) D. R.-P. Nr. 40771.
[49]) Franz. Patent Nr. 181606.
[50]) Franz. Patent Nr. 181698.

Platten will Cuthbert-Currie[51]) erreichen dadurch, dass er die Platten in getheilte und abnehmbare feste Rahmen steckt, die seitlich fest an die Zellwandung gedrückt werden. Die breiten

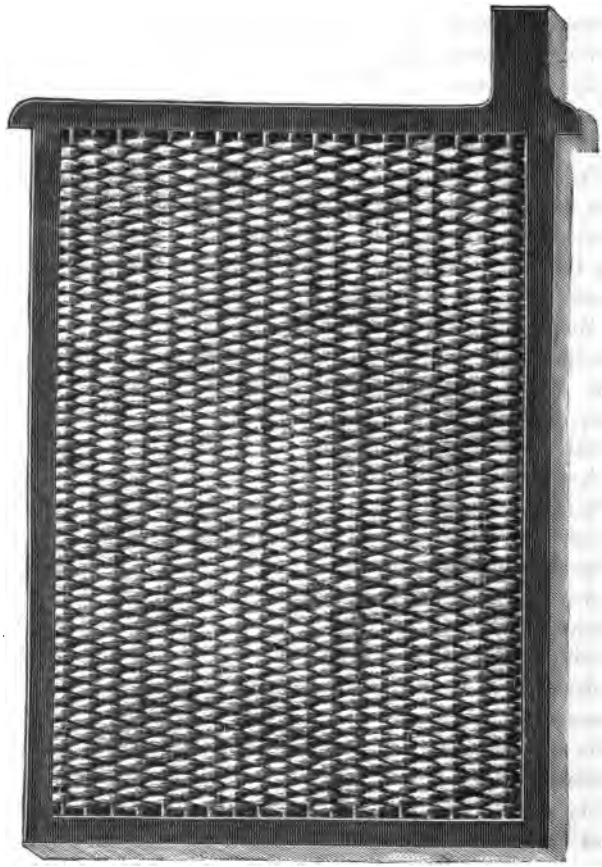


Fig. 37.

Oberflächen der Platte bedeckt er mit isolirenden porösen Platten, welche den Raum zwischen den positiven und negativen Elektroden fest ausfüllen. Dadurch will er den bei der Ausdehnung der Platten sich ergebenden Druck benutzen, um die negativen

[51]) Lum. élect. 1890, Nr. 52.

Platten kompakt zu machen. Ein derartiges Vorgehen zur Beseitigung der Ausdehnung muss die Wirksamkeit der Zellen sehr herabsetzen und die Elemente bald zerstören.

Eine eigenartige Konstruktion hat der „Gülcher" Akkumulator[52]) erhalten. Auf besonders dazu hergerichtetem Webstuhle wird ein Gewebe hergestellt, dessen Kette Bleidrähte, dessen Schuss äusserst feine und elastische Glaswolle ist, durch einfachen „Tuchbund" in der Breite der gewünschten Akkumulatoren-Platten. Von dem so erzeugten Streifen werden die Platten in entsprechender Länge abgeschnitten; an den Enden oben und unten werden die Bleidrahtenden auf kurze Strecken blossgelegt und in einer Giessform mit einem umschliessenden Bleirahmen vergossen, welcher mit 2 Nasen und einer Fahne ausgestattet ist, so dass die Platte das Aussehen von Fig. 37 zeigt. In diese Platten wird das aktive Material in fein zertheiltem Zustande eingetragen und durch eigenartige Methode mit dem Bleigewebe so verbunden, dass weder Gasentwickelung, noch mechanische Erschütterungen ein Herausfallen bewirken. Wegen der Elasticität der Glaswolle kann sich die Masse ungehindert ausdehnen und kontrahiren, so dass ein Verbiegen und Krümmen der Platten ausgeschlossen ist. Zur Isolation wird die ganze Platte mit loser Glaswolle umwickelt, welche der Säure freien Zutritt gestattet und eine Aufhängung der benachbarten Platten in dem geringen Abstande von 3 mm ermöglicht. Die so ausgestatteten Platten werden auf Hartgummiständern und Platten aufgehängt, so nahe, dass sie elastisch an einander drücken.

Es werden 3 Grössen von Platten hergestellt, Type A hat 10×15 cm, C hat 15×20, E hat 20×30 cm Breite und Länge, die Dicke beträgt bei allen 3 mm; das Gewicht für A-Platten 0,34, für C-Platten 0,66 und für E 1,36 kg. Dabei giebt die Firma für A eine Kapazität von 15, für C von 30, für E von 60 A. St. bei 10—12 stündiger Entladung an, so dass per Kilogramm positiver Elektrode 44,1 A. St. resultiren. Seit 1896 ist der Gülcher-Akkumulator eingeführt und hat sich bereits einen angesehenen Platz unter den in der Praxis bewährten Akkumulatoren erworben.

Uebrigens wurde bereits in den Platten von Bright und

[52]) Elektr. Zeitschrift 1896, p. 675.

Mercier 1892[53]) ein Gewebe von Asbest benutzt, welches mit Blei übergossen ist, dann durchlocht und geriffelt wird.

132. Durch eine Vereinigung der Patente Volckmar's mit dem von Faure und einer Reihe Sellon'scher ist endlich der

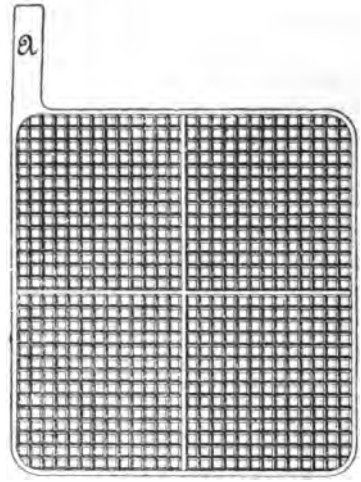


Fig. 38.

Akkumulator Faure-Sellon-Volckmar[54]) entstanden, welcher von der Electrical Power Storage Company fabricirt wird und sich weiter Verbreitung erfreut. Wir gehen auf diese Konstruktion näher ein, weil sie und die Erfahrungen mit ihr für

Fig. 39.

die ganze Akkumulatoren-Industrie von weitesttragender Bedeutung gewesen sind. Die Herstellung der Elektroden ist für positive und negative Platten verschieden. Beide haben zunächst gemeinsam das Volckmar'sche Gitter aus Blei (siehe Fig. 38); die Löcher desselben sind derart, dass sie von aussen nach innen sich ver-

[53]) El. Rev. 33, p. 490.

[54]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 401; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure Bd. 31, p. 133; Salomons, Handbuch der Akkumulatoren, deutsch von Huber.

engen, so dass sie zwei verkehrt auf einander gesetzten Trichtern gleichen und den durch die beistehende Figur erläuterten Querschnitt zeigen (Fig. 39). Es ist also durch dies Profil dasselbe erreicht, was Somzée durch die Zwischenwand erreichen will, dass nämlich das Herausfallen der Füllmasse verhindert und in allen Fällen sicherer Schluss der Füllmasse an die Gitterwandung erhalten wird. Das Gitter selbst wird gegossen. Um ein Herausfallen der wirksamen Masse zu verhüten, wenn sie in der Mitte sich gelöst hat, werden die Bleigitterstäbe mit nach aussen gebogenen „Krallen" versehen, welche sich um die Pastenblöcke legen. Die Füllmasse für die positiven Platten ist eine Paste, welche aus reiner Mennige, mit Schwefelsäure angefeuchtet, besteht. Der Brei ist nicht flüssig, sondern eben knetbar und wird mit grossen Leisten eingeschmiert, erst von der einen Seite, während das Gitter auf einer ebenen Holz- oder Steinunterlage ruht, dann von der andern Seite, so dass die Höhlungen genau ausgefüllt sind, und die Platten nach aussen eine gerade Fläche zeigen. Für die negativen Platten besteht die Paste aus einer Mischung von Bleiglätte mit Mennige, die mit Schwefelsäure oder schwefelsaurer Magnesialösung angefeuchtet wird. Die Art der Einbringung ist bei diesen Platten dieselbe wie bei den positiven. Nachdem beide Platten langsam getrocknet sind, werden sie „geformt". In einem Zersetzungstroge werden zunächst die positiven Platten als Anoden einfachen Bleiplatten, welche die negativen Elektroden bilden, gegenübergestellt, und 48 Stunden lang wird ein starker Strom hindurchgesandt, welcher das Elektrolyt, angesäuertes Wasser, heftig zersetzt. Die Stärke des Stromes hängt ab von der Anzahl und Grösse der Platten und soll für die Flächeneinheit ungefähr derjenigen gleich sein, welche später der Lade- und Entladestrom aufweist. Zum Formen der negativen Platten verfährt man geradeso, nur dass dabei die positive Elektrode eine einfache Bleiplatte ist, während die Kathode durch die zu formirenden negativen Platten gebildet wird, und dass die Dauer dieser Zersetzung nur 24 Stunden beträgt.

Nachdem die Platten so geformt sind, werden sie getrocknet und mit ihren überstehenden Bleistreifen an dicke, horizontale Bleistreifen in passenden Abständen angelöthet. Diese Abstände sind so bemessen, dass zwischen je zwei negativen Platten stets eine positive steht, so dass in einem „Element", d. h. einer Zelle, immer eine negative Platte mehr vorhanden ist als positive Platten.

Um nun die entgegengesetzten Platten vor direkter Berührung zu schützen, werden aus den negativen Platten einige Gitteröffnungen wieder von der Paste durch Auskratzen gereinigt und in dieselben Kautschukstreifen eingeklemmt, welche an beiden Seiten ca. 8 bis 10 mm über die Plattenwand hinausragen. Gegen diese Kautschukstreifen drückt die positive Platte, so dass sie von beiden Seiten fest gestützt ist, was bei dem im Gebrauche sonst leicht vorkommenden „Werfen“ derselben von grosser Be-

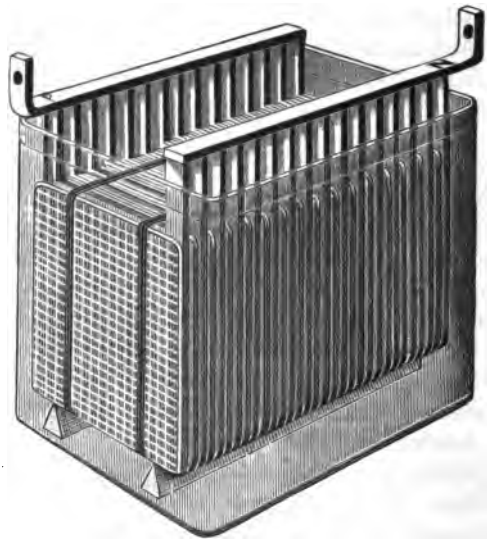


Fig. 40.

deutung ist. Um nun zu verhindern, dass diese Kautschukstreifen aus den beiden begrenzenden negativen Platten durch das Andrücken der positiven Platten herausgedrängt werden, legt man auf die Aussenseiten zwei dicke Glasplatten und spannt über das Ganze zwei feste Kautschukbänder, welche die Platten eines Elementes zu einem Ganzen verbinden. Die horizontal angelötheten Querstreifen werden nun an der einen Seite, wo sie erheblich über die Zelle hinausragen, aufwärts gebogen und durchbohrt, um entweder mittels einer Schraube an das ebenfalls aufgebogene Ende des entgegengesetzten Poles einer zweiten Zelle fest angeschraubt zu werden, oder um eine Klemmschraube aufzunehmen,

die an ein Zuleitungskabel gelegt werden kann (Fig. 40). Es werden neuerdings statt der trennenden Kautschukpflöcke in den negativen Platten auch um die Platten gezogene Gummiringe oder zwischengelegte Glas- oder Hartgummistreifen benutzt.

Statt der Bleigitter werden für besondere Zwecke auch Gitter aus Bleilegirungen benutzt, wenn es sich z. B. um bewegte Akkumulatoren (in Schiffen, Strassenbahn etc.) handelt, wo es darauf ankommt, bei möglichst geringem Gewicht möglichste Festigkeit zu erzielen. Die Bleilegirungen sind härter, leichter und dauerhafter als die reinen Bleigitter. Als solche Legirung wird oft das „Julien-Metall" benutzt, welches aus 4% Antimon und 96% Blei besteht. Neuerdings ist von F. Nevins[55]) eine Legirung von Blei und Zinn im Verhältniss 30 zu 100 für denselben Zweck empfohlen.

Der so gebildete Plattenkörper wird nun in eine weite Zelle, in der Regel aus Glas oder Hartgummi, eingesetzt, nachdem auf dem Boden derselben 2 Glasprismen eingelegt sind, so dass die Platten auf diesen ruhen (siehe Fig. 40). Es hat dies den Zweck, die etwa herausfallende Füllmasse auf dem Boden der Zellen zu sammeln, ohne dass sie mit den Platten in Berührung kommt. Wendet man zur Anfertigung des Gitters das Julien'sche Metall an, so wird das Gitter niemals von der Säure angegriffen, bleibt daher, wenn die Füllmasse auch zum Theil herausgefallen ist, für eine Reparirung, d. h. erneuerte Ausschmierung mit Füllmasse, stets verwendbar. Das Herausfallen der Paste tritt nur bei den positiven Platten ein, es sind also nur diese, welche eventuell einer Erneuerung bedürfen, doch kommen wir darauf später. Das anzuwendende Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,150. Diese wird sofort eingefüllt, so dass die Platten vollkommen überspült sind. Die Platten sollen nämlich nicht an Luft trocken stehen, da besonders die negativen Platten leicht durch die Luft angegriffen werden.

Nach dem Vorgange von Julien hat Huber weitere Veränderungen an den Platten vorgenommen. Für das Gerippe wählt derselbe Julien'sches Hartblei, in welches die aktive Masse eingetragen wird. Ferner wird jedes Viereck aktiver Masse 2 mm weit durchbohrt, so dass die Flüssigkeit frei durch die Platte

---

[55]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 380.

gehen kann. Dadurch wird die aktive Oberfläche bedeutend vergrössert und gleichzeitig das Gewicht reducirt.

Es ist von Interesse, dass nach Erfahrungen von Barber-Starkey[56]) Zellen der El. P. St. Comp., welche durch langes ungeladenes Stehen in Schwefelsäure dadurch in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt waren, dass beide Platten sich gleichmässig mit weissem schwefelsauren Blei bedeckt hatten, ohne Auseinandernehmen der Platten wieder hergestellt werden können durch Einschütten von Soda in die Flüssigkeit, und zwar setzte er jeder seiner Zellen von der Type 15 L. ein Pfund Soda zu. Dieser Erfolg beruht auf der von Swinburne zuerst gefundenen Thatsache, dass das sich bildende schwefelsaure Natron etwas schwefelsaures Blei auflöst.

Eine andere Veränderung rührt ebenfalls von Barber-Starkey[57]) her für solche Zellen, die in Trambahnen Verwendung finden sollen. Um die durch das Schütteln reichlichere Ablösung der aktiven Masse zu verhindern, füllt er die Zwischenräume zwischen den Platten mit einem Gemisch von Sägespänen und gebranntem Gyps, mit Schwefelsäure getränkt, aus. Es erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, dass der innere Widerstand dadurch nicht vermehrt werden sollte, wie der Erfinder behauptete.

Dem eben behandelten Akkumulator verwandt ist der von Ernst[58]). An die Stelle der Gitter treten neben einander gestellte, eventuell seitlich verlöthete Röhren aus Blei, die, der Länge nach aufgeschlitzt, die aktive Masse aufnehmen. Ausser durch den Schlitz kann auch durch zahlreich angebrachte Löcher die Säure frei zu der aktiven Masse treten. Der Vorzug dieser Konstruktion soll die Vermeidung des „Werfens“ sein.

Den Gedanken, die wirksame Masse von dem Träger derselben und dem Stromzuleiter völlig verschieden zu machen, finden wir in den Patenten ausgedrückt[59]), welche The Primary Battery Comp. Lim. in London ausführt. Der Träger der wirksamen Masse ist aus isolirendem, säurebeständigem Material hergestellt; darin oder darauf ruht die aktive Masse, welche mit der Zuleitung verbunden ist, doch so, dass diese, wenn sie aus oxydir-

[56]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 144.
[57]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 241.
[58]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 454.
[59]) D. R. P. Nr. 36907 u. Nr. 38657.

barem Metall besteht, an den Stellen, wo sie sich mit der aktiven Masse berührt, oder wo sie mit dem Elektrolyt direkt in Verbindung tritt oder treten kann, durch einen Ueberzug aus Gold oder Platin vor der Oxydation geschützt ist. Die Verbindung zwischen dem Leiter und der aktiven Masse geschieht so, dass der Leiter in Draht- oder Streifenform ganz oder theilweise durch den isolirenden Träger der aktiven Masse hindurch geflochten ist, so dass die Platte dadurch von selbst am Zuleitungsdraht befestigt ist und sich gleichzeitig die aktive Masse mit dem Stromzuleiter innig berührt.

133. Neben den Tudor-Zellen und den Faure-Sellon-Volckmar-Akkumulatoren sind besonders die in Oesterreich-Ungarn viel verbreiteten Elemente, welche 1885 den Herren Farbaky und Schenek in Schemnitz patentirt sind, zu nennen. Der eine der Erfinder hat eine sehr lesenswerthe Broschüre [60]) über diese Akkumulatoren herausgegeben, worin namentlich auch die Entstehungsgeschichte der Akkumulatoren näher erzählt wird. Wenn darin, wie wir nebenbei bemerken wollen, gesagt wird, dass zur Zeit jener Versuche „die Meisten" der Ansicht gehuldigt hätten, dass das Wasser den Elektrolyten bilde, so kann das für die deutschen Physiker um die Mitte dieses Jahrhunderts und für alle, welche Faraday's Untersuchungen kannten, schwerlich gemeint sein. Denn da wir seit 1837 wissen, dass Wasser überhaupt kein Elektrolyt ist, so kann es auch in den Akkumulatoren kein Elektrolyt sein. Doch das nebenbei. Wir werden später noch auf den weiteren Inhalt dieser Broschüre zurückkommen; für jetzt interessirt uns nur die Konstruktion der Elemente.

Nachdem als Träger der aktiven Masse zuerst zwei perforirte Bleiplatten benutzt waren, kamen die Erfinder auf die Anwendung der gitterförmigen gegossenen, resp. gepressten Rechtecke, wie wir sie von Volckmar kennen. Als nun die Herren Farbaky und Schenek einsahen, dass die aktive Masse der positiven Elektroden eine Ausdehnung erlitte, wodurch schliesslich das Gitter verbogen oder gar zerrissen wurde, wollten sie dem Gitter eine Form geben, welche die Ausdehnung innerhalb des Gitters selbst ermöglichte. Das führte zur Konstruktion der

---

[60]) Konstruktion und Wirkungsweise der Akkumulatoren, von Dr. St. Schenek. Berlin 1890.

sogenannten gothischen Gitter, deren innere Eintheilung kreisförmig ist; diese Kreise schneiden sich in sechs Punkten, und die hierdurch entstehenden sechs Doppelsegmente bleiben leer, und nur die übrigen Zwischenräume werden ausgefüllt. Wenn sich nun die Masse mit der Zeit ausdehnt, so geben die Segmentrahmen wegen des freien Raumes nach und können so weder nach aussen verbiegen, noch zerreissen. In die so hergestellten Gitter wird die Füllmasse, welche für die positive und negative Platte verschieden ist, eingetragen. Für die positive Platte, wo die Dicke des Gitters 10—12 mm beträgt, besteht die Füllmasse aus 47,5 % Mennige, 47,5 % Bleiglätte und 5 % Koaksgraupen von 1—1½ mm Korngrösse, für die negative nur aus Bleiglätte, welche mit 5 % grobkörnigem Bimsteinpulver gemischt ist. Die Zusetzung dieser inaktiven Pulver macht die Masse porös und befördert das Eindringen der Säure. Nachdem man diese Bestandtheile innig gemischt und sie mit 10—15 procentiger Schwefelsäure der Art angefeuchtet hat, dass der Brei, mit der Hand angefasst, kaum feucht erscheint, klopft man die Mischung mit einem Messinglineal so lange in die Gitter ein, bis dieselbe zu schwitzen beginnt. Das über die Gitter herausstehende Material wird in halbtrockenem Zustande abgeschnitten. Die Platten werden alsdann an der Luft vollständig getrocknet, in verdünnter Schwefelsäure wieder gefeuchtet und nochmals getrocknet. Diese Behandlung wird noch einmal wiederholt, und zwar verbleibt die Platte dann 10—12 Stunden in der Flüssigkeit. Beim Zusammenstellen der einzelnen Platten zu Elementen werden die positiven und negativen von einander durch 7—8 mm dicke cylindrische, mit heissem Paraffin getränkte Holzstäbe getrennt, dann in Holzkästen, die mit Blei ausgefüttert sind, angeordnet. Um das Verdunsten der Flüssigkeit zu verhindern, werden die Kästen mit einem aufgelötheten Deckel versehen, in dessen Mitte sich eine mittels eines abnehmbaren Deckels verschliessbare Oeffnung befindet. Als Elektrolyt kommt nun nicht, wie bei den älteren Formen, 10procentige, sondern 30procentige Schwefelsäure zur Verwendung. Diese stärkere Säure wird seitdem auch von vielen anderen Konstrukteuren angewandt, da die Oekonomie des Akkumulators dadurch verbessert wird. Versuche und Messungen an diesen Akkumulatoren besprechen wir weiter unten.

134. In neuerer Zeit sind eine Anzahl von Akkumulatoren auf den Markt gebracht, die mit den oben beschriebenen grosse

Aehnlichkeit besitzen. Ich nenne den Garassino's[61]), bei welchem eine Bleiplatte mit einem Rahmen bedeckt wird, in dessen Oeffnungen Mennige und Bleiglätte eingefüllt werden; die Kapazität soll eine hohe sein. — Grosse Aehnlichkeit mit dem Huber'schen Akkumulator hat der Eickemeyer's[62]). Träger der aktiven Masse ist eine gegossene Bleiplatte mit polygonalen Oeffnungen. In die Mitte dieser Oeffnungen werden Stifte gehalten und der Zwischenraum zwischen diesen und den Rändern mit aktiver Masse ausgefüllt. Zieht man die Stifte heraus, so hat man die centralen Löcher, welche wir schon bei Huber kennen lernten. Zwei auf einander folgende positive und negative Platten werden durch eine nichtleitende Platte, die entsprechende Durchbohrungen hat, getrennt. Die Platten werden so fest auf einander gelegt, dass die Löcher genau auf einander passen, so dass eine Reihe von Röhren für das Elektrolyt entsteht. Dieses wird von oben durch einen Trichter in eine Röhre gegossen und steigt von unten in die anderen Röhren auf, dadurch wird nur die aktive Masse vom Elektrolyt bespült, während das Blei frei bleibt.

Der Carpenter-Akkumulator[63]) hat vielfach perforirte Bleiumhüllungen. In die Löcher werden Stahlstifte gesteckt und dann der Hohlraum mit trockener Mennige ausgefüllt. Die Fugen der Bleihüllen werden zugeschmolzen und die Stahlstifte herausgezogen. Das Herausfallen der Füllmasse soll hier ganz vermieden sein, gleichzeitig aber wegen der grossen Oberfläche der von der Flüssigkeit bespülten aktiven Masse eine verhältnissmässig hohe Kapazität erreicht sein, so dass die Zellen speciell für Strassenbahnbetrieb und Zugbeleuchtung empfohlen werden.

135. Die Gitterform, aber in sinnreicher Veränderung, zeigt der Correns-Akkumulator[64]). Die Volckmar'schen Gitter, welche sich nach aussen konisch erweitern, haben sich bei Stoss und Ueberanstrengung als nicht ausreichende Träger der Füllmasse ergeben, da dieselbe leicht abbröckelt und nicht genug Halt findet an den schrägen Wänden. Darum setzt Correns sein Gerüst als Doppelgitter zusammen, wie es in seiner älteren Form Fig. 41 zeigt. Dies Doppelgitter wird durch Guss in einem Stücke in einer zweitheiligen Giessform hergestellt, bei der die vorspringenden

[61]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 63.
[62]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 51.
[63]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 393.
[64]) Elektr. Zeitschrift 1890, p 204.

Zapfen der einen Hälfte in Lücken der anderen so eingreifen, dass der Raum für die Gitterstäbe frei bleibt. Während in der

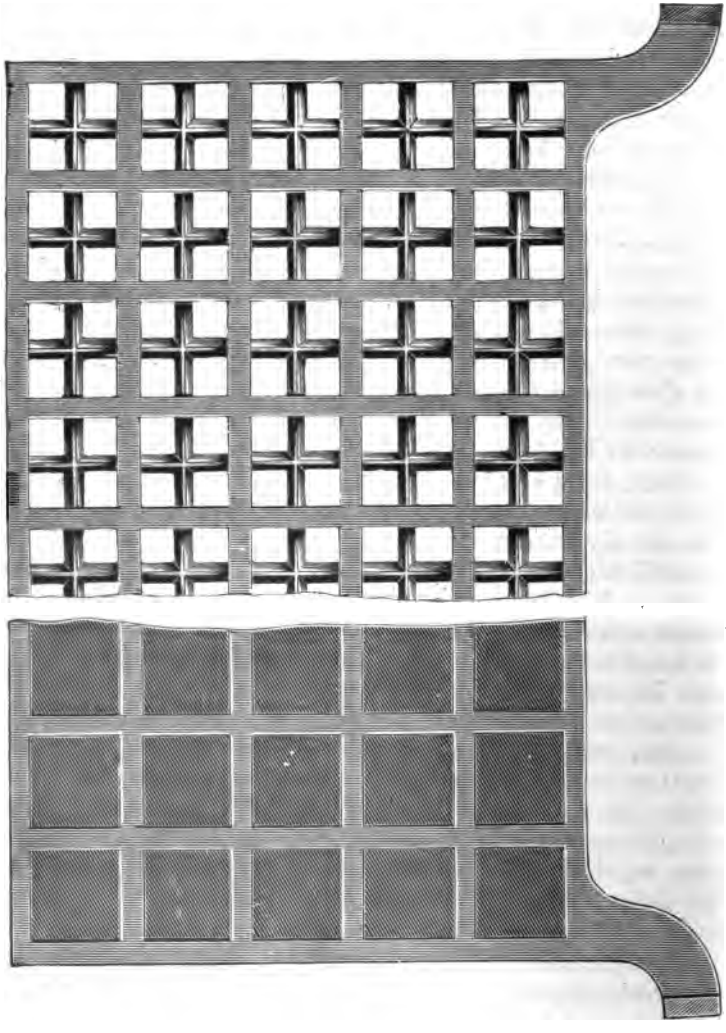


Fig. 41.

Figur die erste Form der Platten dargestellt ist, wird jetzt das Gitter engmaschiger und diagonal zum Rahmen hergestellt. Die Gitter haben eine Stabbreite von 2 mm und lassen Quadrate von

7 mm Seite für die Füllmasse frei. Die Kreuzungspunkte des einen Gitters stehen der Mitte der Öffnung des andern gegenüber. Die Dicke der Platte beträgt 7 mm. Sie werden von beiden

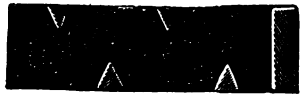


Fig. 42.

Seiten mit dem aktiven Material angefüllt und bilden damit eine glatte Platte. Das aktive Material geht auf diese Weise gleich-

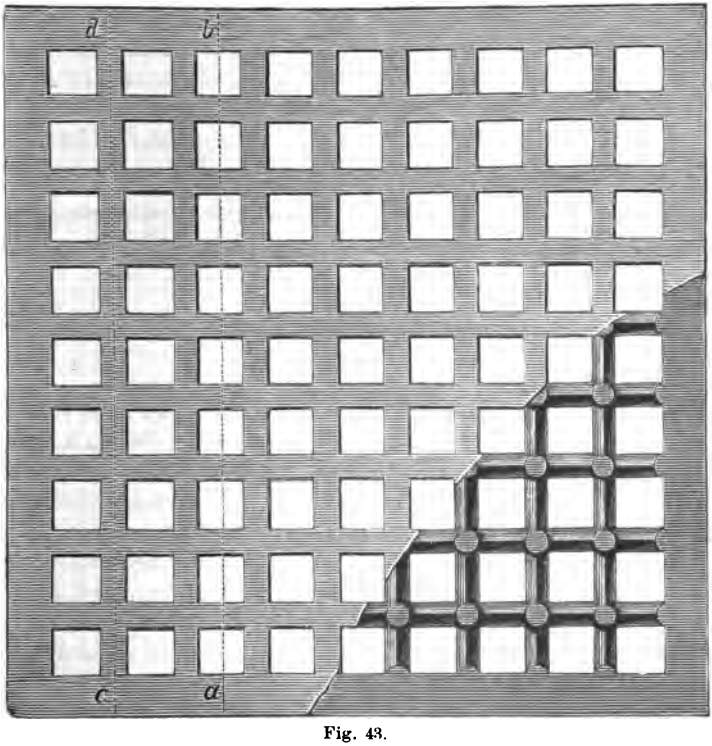


Fig. 43.

mässig durch die ganze Platte (Fig. 42) und sind dadurch lokale chemische Processe vermieden. Auch bei Ausdehnung der Masse wird nicht ein Heraustreten aus dem Gitter, sondern eine Kompression der Füllmasse eintreten. Die Füllmasse ist für die positiven

Platten Mennige, für die negativen Bleiglätte. Um die Masse porös zu machen, werden der Paste Substanzen zugesetzt, welche beim Formiren völlig verschwinden. Die Firma stellt 2 Typen her für langsame und schnelle Entladung, die erstere soll mit 0,57 A. geladen, mit 0,76 entladen werden pro 1 qdm Plattenfläche, bei den andern mit resp. 0,665 A. und 1,01. Die Kapazität ist je nach der Entladungszeit verschieden und steigt bei zehnstündiger Entladung um das $1^1/_2$fache derjenigen bei dreistündiger Entladung. Die Kapazität ist entsprechend hoch, und die Dauerhaftigkeit soll eine aussergewöhnlich hohe sein, so dass die Firma eine Garantie bis zu 12 Jahren bietet. In der Praxis haben sich die Zellen bereits sehr bewährt, und eine ungemeine Widerstandskraft wird an ihnen gerühmt; so sollte in einem Falle die normale Stromentnahme 60 Ampère nicht überschreiten, aber 170 Ampère haben die Zellen ohne Schaden mehrfach ertragen.

136. Denselben Zweck wie der Correns'sche Akkumulator verfolgt der Hagen-Akkumulator, dessen älteres Plattengerüst

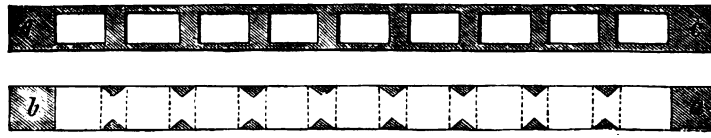


Fig. 44.

Fig. 43 in Seitenansicht darstellt, während in Fig. 44 zwei Vertikalschnitte durch die Gitter dargestellt sind. Auch bei diesem Akkumulator ist das Gerüst aus zwei Gitterhälften gebildet, die an sich analog wie beim Correns-Gestell sind, d. h. die einzelnen Gitterstäbe verjüngen sich von aussen nach innen; der Unterschied ist der, dass hier nicht die beiden Gitter gegen einander verschoben sind, sondern die Kreuzungspunkte liegen über einander, und sind an diesen Stellen die Gitter mit einander durch einen Steg verbunden, so dass sie im Uebrigen frei, doch einen so hinreichenden Zusammenhang unter einander haben, dass ein Ausbiegen der einen Gitterwand gegen die andere nicht möglich ist. Die in den zwischen den Gittern liegenden freien Raum eingetragene aktive Masse bildet ein zusammenhängendes Ganze und kann durch Ausdehnung nicht aus dem Gitter heraustreten, sondern wird durch die abgeschrägten Streifen zusammengedrückt. Diese Form liess sich natürlich nur mit Sandformen giessen, die nach

dem Guss zerstört wurden. Da das nicht nur weitläufig war, sondern unter Umständen auch misslang, wurde eine andere Form mit rechteckigen Oeffnungen gewählt, bei welcher die vertikalen Stäbe in nahezu rechteckigem Querschnitt durch die ganze Platte gehen, so dass nun der Guss des Gitters mit zweitheiligen Formen ermöglicht ist (s. Fig. 45 a u. b). Zweifellos ist durch diese Anordnung der Füllmasse ein ausserordentlicher Halt gegeben. Es hindert nichts, das Gitter aus Hartblei oder irgend welchem säurebeständigen Material herzustellen. Für stationären Betrieb wählt

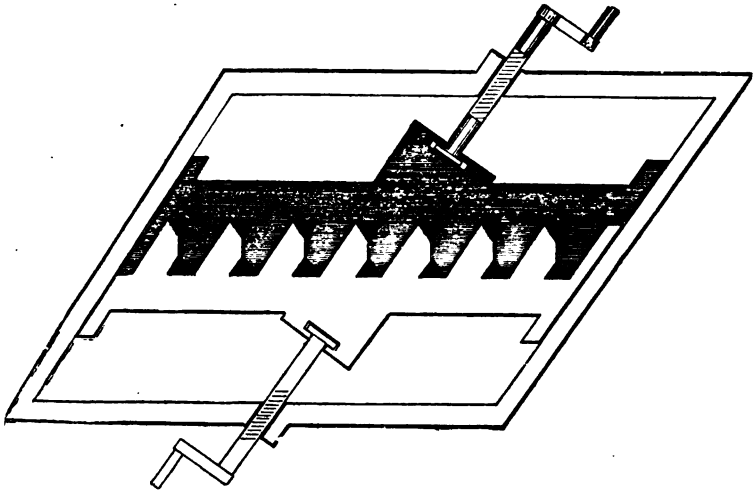


Fig. 45 a.

man die Dimensionen derart, dass das aktive Material die Hälfte des Gesammtgewichtes der Platten wiegt; für transportable Batterien kann man zur Gewinnung grösserer Kapazität der aktiven Masse $^6/_{10}$ des Gesammtgewichtes geben. Es werden demnach ausserordentlich verschiedene Typen für Entladungen in 8 bis 10 Stunden hergestellt, um allen Anforderungen der Kapazität genügen zu können. Der Einbau der Platten in die Zellen erfolgt in isolirenden Stützplatten, die Nuten von der Breite der Plattendicke bis 75 mm über den Boden des Gefässes haben. In diese Nuten werden die Platten geschoben und ihnen dadurch gleich eine gewisse Festigkeit gegeben. Im Uebrigen werden die Platten durch Glasröhren von einander isolirt. Die Schwefelsäure ist vom

1,2. In einem späteren Patent[67]) wird das folgende Verfahren geschützt: Mennige wird mit koncentrirter Phosphorsäure und koncentrirter Essigsäure zu einem Brei angerührt und zur Platte geformt. Bald wird dieselbe hart und bleibt porös, resp. wird porös durch die theilweise Zersetzung bei der Formation in Schwefelsäure. Eventuell kann man dem Brei noch Bindemittel, z. B. Asphalt oder dergleichen, hinzufügen. Schliesslich wird die Mischung[68]) mit ätherischen, alkoholischen oder Benzollösungen von phenolartigen Körpern, wie Karbolsäure, Pyrogallussäure, Kresol, Naphthol, Anthrol, Tannin, hergestellt. Es ist natürlich,

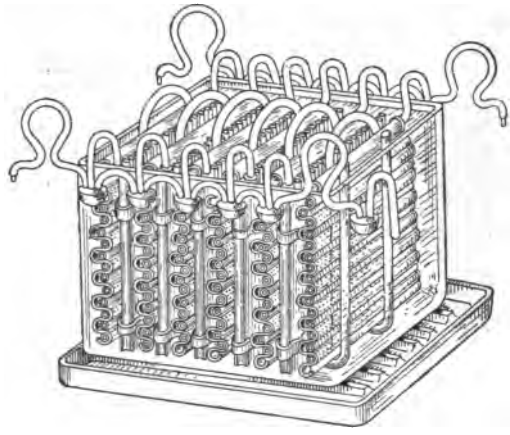


Fig. 48.

dass die Grösse solcher Platten beschränkt ist; will man also grössere Elektroden haben, so setzt man mehrere aktive Blöcke in doppelten und vierfachen Rahmen zusammen; die normale Grösse der Platten ist 100 × 140 mm. Um dem Elektrolyt besseren Zutritt zu sichern, ist das aktive Material durch mehrere kleine und ein grösseres Loch in der Mitte durchbrochen. Die Platten verbinden mit geringem Gewicht grosse Kapazität besonders bei langsamer Entladung. Bei den Prüfungen[69]) in der technischen Reichsanstalt erhielt man für 1 kg positive Elektrode bei einem Spannungsabfall bis auf 1,8 Volt eine konstante Kapazität von 62 A. St.

[67]) D. R. P. Nr. 85053.
[68]) D. R. P. Nr. 93043.
[69]) Elektr. Zeitschrift 1893, p. 85.

und einen Nutzeffekt von 91 %. Dementsprechend liegt die Bedeutung der Boese-Akkumulatoren wesentlich auf dem Gebiete der transportabeln Elemente, resp. der Telegraphie und Telephonie, weil sie nur in grösseren Zeiträumen geladen zu werden brauchen.

138. Eine durchaus eigenartige Konstruktion zeigt der Akkumulator von F. Clas und J. F. Weyde[70]), dessen Totalansicht Fig. 48 darstellt. Die abwechselnd positiven und negativen Platten sind aus einer Anzahl aktiver Stäbe hergestellt. Diese Stäbe werden durch hydraulische Pressen so geformt, dass

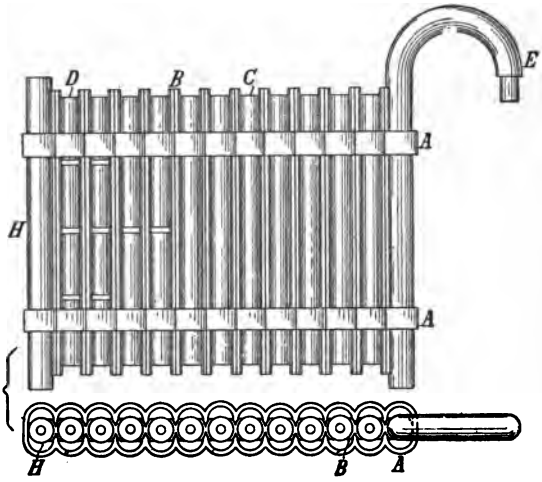


Fig. 49.

sie einen dickrandigen Hohlcylinder darstellen, wie der Querschnitt Fig. 49 zeigt. Derartige Stäbe C werden in zwei elastische, klemmende Metallfassungen A gesteckt und von einander durch die metallischen Schieber B getrennt, so dass sie fest an einander schliessen. Die beiden äussersten Stäbe sind aus festem Metall, um dem Ganzen die nöthige Steifheit und die Gleichmässigkeit des Druckes zu sichern. Die Formation geht in einer provisorischen Fassung vor sich, die für alle Formationen gebraucht wird und, weil diese Fassung schon polarisirt ist, den Formirungsstrom gleich durch die aktive Masse zwingt. Nachdem die

[70]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 275.

Oxydirung der Hohlcylinder vollständig stattgefunden hat, werden die Cylinder in neue Umfassungen gesteckt, und die Platte ist fertig. Da in diesen Platten der chemische Process direkt von den Hohlcylindern geleistet wird, bleiben die Fassungen vor der schädlichen Wirkung des Stromes bewahrt und sichern eine lange Haltbarkeit. Die negativen Platten werden analog aus solchen Stäben C des aktiven Materials gebildet, nur dass die Durchbohrung, wie Fig. 50 zeigt, eine mehrfache ist, und dass die Stäbe nicht in der Art der positiven Platten eingeklemmt werden,

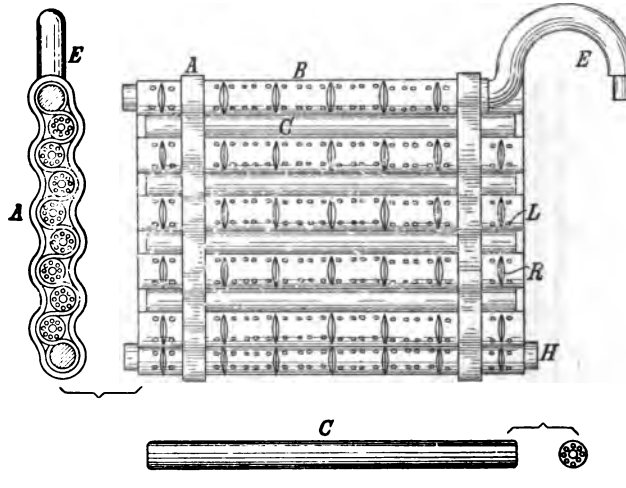


Fig. 50.

vielmehr in ein wellig gepresstes, häufig durchbohrtes Metallblech B geklemmt sind. Die Formirung wird auch hier in provisorischen Fassungen vorgenommen. Während in den positiven Platten die Stäbe vertikal geordnet sind, liegen sie in den negativen horizontal. Die Verbindung zu einem Element findet auf die Weise statt, dass je ein begrenzender Metallstab über die Platte hinausragt und seitwärts umgebogen aus dem Kasten seitlich herausragt. Diese herausragenden Enden E werden, wie Fig. 51 zeigt, in einem besonderen Schmelzlöffel B fest verlöthet. Diese Einrichtung gestattet auch leicht die Herausnahme einer einzelnen Platte, indem der glühende Löffel wieder an die Löthstelle gehalten wird, und wenn das Blei A weich geworden ist, kann die

einzelne Platte herausgezogen werden. Ebenso wird sie wieder eingesetzt. Ein Element hat eine negative Platte mehr, als die Anzahl der positiven beträgt. Die Vortheile dieser Konstruktion sollen sein, neben grosser Kapazität bei geringem Gewicht, die leichte Ersetzung einzelner Stäbe aktiven Materials durch frische, ohne dass die übrigen irgend davon berührt würden, oder gar die Fassung eine Verletzung erführe.

139. Eine besondere Konstruktion der Elektrode zeigt der Akkumulator von Schoop[71]). Fig. 52 stellt eine positive Elek-

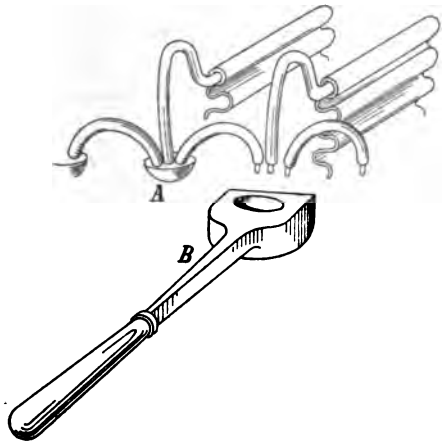


Fig. 51.

trode dar. Ein mittlerer, ziemlich kräftiger, vertikaler Bleibalken hat seitliche Arme, welche Scheiben aus gleichem Material tragen. Die freien Enden dieser Balken werden durch zwei nichtleitende seitliche Stützleisten getragen. Mehrere solcher stabförmigen Platten werden durch Verschraubung mit einem horizontalen Stromleiter zu einer Anode verbunden, wie Fig. 53 zeigt. Die negativen Elektroden haben die Form der Fig. 54, worin der mittlere Träger fehlt; statt dessen sind die seitlichen Träger aus leitendem Material. Diese seitlichen Träger ruhen in horizontalen Fussleisten, welche den Strom leiten in eine gemeinsame Zuführungsleiste, so dass die positive Platte nach rechts, die negative nach links die Stromführung besitzt. Eine derartige

[71]) Elektr. Zeitschrift 1890, pp. 473 u. 611.

Konstruktion soll die ungleichmässige Ausdehnung und damit das Werfen der Platten vermeiden. Auch die Formirung dieser Platten ist eine besondere, indem dabei die Verwendung einer

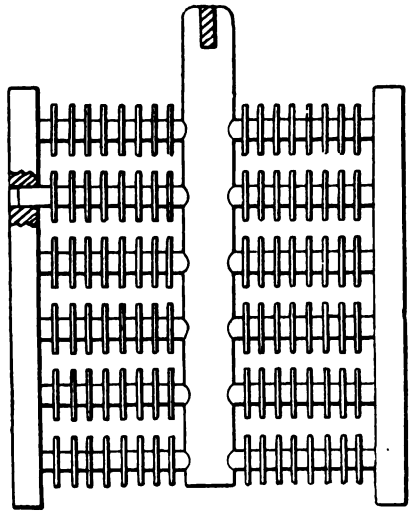


Fig. 52.

Paste völlig vermieden ist. Die Platten werden in einer fünfprocentigen Quecksilbersulphatlösung als Elektroden aufgehängt. Durch einen nicht zu starken Strom wird auf der Kathode

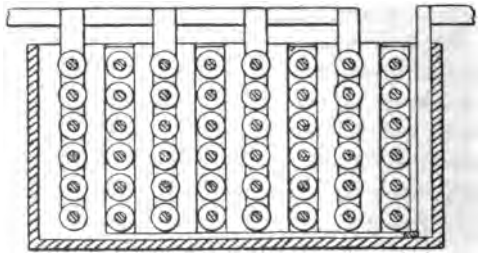


Fig. 53.

metallisches Quecksilber niedergeschlagen, welches mit dem Blei Amalgam bildet und ziemlich tief in die Platte eindringt, während die Anode scheinbar ganz unverändert bleibt. Darauf

kehrt man die Stromrichtung um; dann wird das Amalgam wieder aufgelöst, und das Quecksilber begiebt sich auf die entgegengesetzte Platte. Nachdem so alles Quecksilber aus der ursprünglichen Kathode entfernt ist, nimmt man dieselbe heraus; das Blei ist schwammig geworden, und nach einem gewöhnlichen Abwaschungsverfahren ist die Platte zum Laden im Akkumulator fertig. Lässt man nun die ursprüngliche Anode einer neuen Bleiplatte gegenüber wieder als Anode in der Lösung stehen,

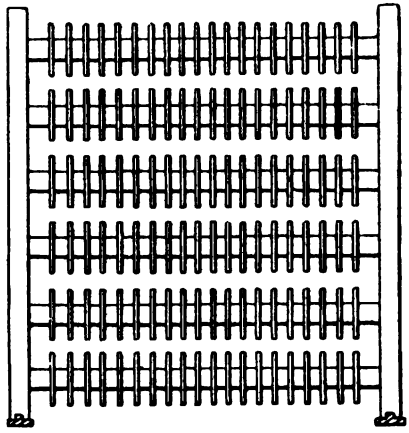


Fig. 54.

so wird auch diese in schwammiges Blei umgewandelt und damit formirt.

Der Hauptunterschied dieses Schoop'schen Akkumulators von den bisher besprochenen besteht aber in der Anwendung eines gelatinösen Elektrolyts. Die gewöhnlichen organischen Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, schon in geringen Beimischungen Flüssigkeiten gelatinös zu machen, erwiesen sich als unbrauchbar, darum wandte Schoop das kieselsaure Natron an. Schwefelsäure von spec. Gewicht 1,25 wird im Volumenverhältniss 2 : 1 mit kieselsaurem Natron von spec. Gewicht 1,18 gemischt. Diese Mischung bleibt zunächst flüssig, wird allmählich steif und gelatinös, um nach 24 Stunden völlig steif zu sein. Die Elasticität dieser Masse ist eine hervorragende; sie schmiegt sich daher überall fest an die Platten und stellt so einen hinreichenden Kontakt her. Es genügt jedoch eine viel geringere Bei-

mengung, da die gewünschte Steifigkeit schon durch einen Zusatz von 1,25 proc. Kieselsäure (nach Gewicht) erhalten wird. Es empfiehlt sich daher, weniger Kieselsäure beizumischen, da die Kapazität um so geringer wird, je grösser der Gehalt an Kieselsäurehydrat ist. Während der Ladung sammelt sich auf der Oberfläche der Gelatine eine dünne Schicht sauren Wassers an, welche bei der Entladung wieder resorbirt wird. Der Widerstand dieser Gelatine ist grösser als der der gewöhnlichen verdünnten Schwefelsäure. Ebenfalls ist die Kapazität eine verminderte, etwa $^{8}/_{4}$ bis $^{9}/_{10}$ derjenigen bei flüssigem Elektrolyte; dieser Nachtheil kann aber dadurch aufgewogen werden, dass man die Platten sehr dünn und porös herstellen kann, ohne dass ein Abfallen der Füllmasse oder ein Zerbrechen der Platten zu befürchten wäre, da die Elasticität der Gelatine die Platten steift. Bei praktischer Erfahrung durch 2 Jahre lang hat sich ergeben, dass ein Kurzschluss überhaupt nicht vorkommt. Ja, selbst durch das Zerbrechen eines Glasgefässes wurde die Brauchbarkeit nicht sofort aufgehoben. Besonders für transportable Akkumulatoren hoffte man dieses gelatinöse Elektrolyt mit erheblichem Nutzen anwenden zu können, allein die Praxis hat darüber entschieden, dass die Gelatine nicht widerstandsfähig ist. Ob die neueren Versuche mit Trockenfüllungen bessere Resultate geben, muss die Zukunft lehren.

Auch Ch. F. Winkler wendet als Elektrolyt ein Gemisch von Schwefelsäure, Natriumsilikat und Ammoniumsulphat an, welches bald nach dem Eingiessen gerinnt. Seine Platten sind rostförmige Gitter aus dreiseitig prismatischen Stäben, von denen jeder mit einer Kante auf der Fläche des vorhergehenden ruht. Die dadurch entstehenden Hohlräume werden mit aktiver Masse ausgefüllt. Diese Zellen sollen 93 Proc. A. St. Wirkungsgrad haben bei einem Spannungsabfall von 11 Proc.

140. Der Akkumulator Dr. Wershovens unterscheidet sich von seinen Genossen wesentlich durch die positive Elektrode (Fig. 55 a), welche taschenförmig ist, indem zwei gitterförmige Platten, deren leere Felder (c) durch eine dünne Metallmembran abgeschlossen sind, mit dem kräftigen Rahmen eine Tasche bilden, in welche die aktive Masse eingefüllt wird. Um dem Elektrolyt Zutritt zur Füllmasse zu ermöglichen, sind die Platten (c) zwischen den Rippen (a u. b) durchbohrt (d), sodass die Masse sich frei ausdehnen kann und mit dem Elektrolyt kommunicirt. — Die

negative Platte (Fig. 55 b) ist ein Gitter mit schräg liegenden Stäben, die an den freien Kanten umgebogen sind, wodurch sie die Füllmasse festhalten. Zu grösserem Schutze der Füllmasse werden diese negativen Platten mit einem galvanischen Ueberzuge versehen, welcher eine innige Berührung zwischen dem Träger und der Füllmasse bewirken soll. Die Haltbarkeit der Platten soll eine sehr gute sein, das Güteverhältniss 96,2 % und der Nutzeffekt 81,6 %. Die Platten werden in 6 verschiedenen Typen hergestellt und umfassen den Spielraum von 21 A. St. bei 10 kg Plattengewicht bis zu 5300 A. St und 1256 kg Plattengewicht.

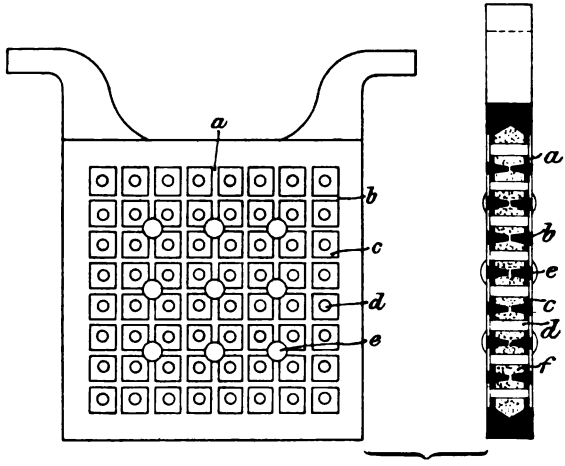


Fig. 55 a.

Für transportable Zwecke, die ebenfalls von der herstellenden Fabrik ins Auge gefasst sind, werden die Platten etwas leichter konstruirt.

141. Durch 2 Patente ist die Herstellung der Weise'schen Akkumulatoren, welche von dem Thüringer Elektricitätswerk in Goeritzmühle fabricirt werden, geschützt. Die positiven Platten bestehen aus einem sehr kräftigen Bleirahmen mit Nasen zum Aufhängen. Die Dicke dieses Rahmens ist mindestens 8 mm, für die grösseren Platten 20 mm. Dieser Rahmen ist durch eine horizontale Querleiste von gleicher Stärke in 2 Felder getheilt (bei grösseren Platten sind entsprechend mehr Querleisten), die freien Räume werden mit der aktiven Masse, die zu einem steifen Brei an-

gerührt ist, ausgefüllt. Durch diesen Brei sind Cellulose-Fäden gesteckt von ca. 2—3 mm Durchmesser. Formiert man nach oberflächlichem Trocknen in verdünnter Schwefelsäure, so wird die aktive Masse hart, aber die Cellulose wird zersetzt und fällt an Luft von selbst heraus, sodass Poren entstehen, die ein freies Durchdringen der Säure durch die Platten ermöglichen. Im zweiten Patente ist ein besonderes Härteverfahren vorgesehen. Nach der Formation werden die Platten in ein Glycerinbad gebracht. Das Bleisuperoxyd und die Ueberschwefelsäure, welche

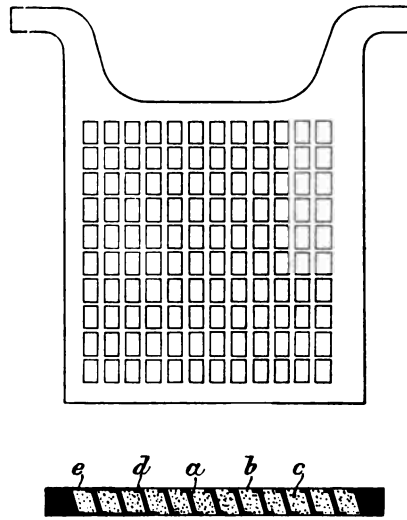


Fig. 55b.

in den Platten vorhanden ist, oxydiren das Glycerin, es bildet sich glycerinsaures Blei unter sehr starker Wärmeentwicklung und heftiger Gaserzeugung. Dann wird wieder die Platte ohne Aufenthalt in Schwefelsäure gebracht, und es wiederholt sich starke Gasentwicklung. Das Verfahren ist beendet, die Platte gehärtet und sehr widerstandsfähig.

Eingebaut sind die Platten in die bekannten Glaskästen mit Rillen für die Platten. In Folge der grossen Menge aktiver Substanz haben die Akkumulatoren eine bemerkenswerte Kapazität. Bei zehnstündiger Entladung ergeben sie für stationäre Zellen

bis 8,4 A. St. pro kg Gesammtgewicht, und für die transportabeln Zellen ist die Kapazität noch grösser. Die Abhängigkeit von der Endladestromstärke, bezogen auf 1 kg Gesammtgewicht, zeigt folgende Tabelle:

	4-stündig	6-stündig	8-stündig	10-stündig	12-stündig	Type
Kapazität	2,7	3,6	4,1	4,5	4,8	H_1
Maximale Stromstärke.	5	4,5	4	3,4	3	
Kapazität	3,9	5,1	6,5	6,6	7,0	H_4
Max. Strom	20	18	17	13,6	12	
Kapazität	4,07	5,5	6,3	6,9	7,3	W_2
Max. Strom	60	54	46,5	40,8	36	
Kapazität	4,6	6,3	7,3	7,9	8,4	W_{12}
Max. Strom	260	234	201,5	175,8	156	

Die Selbstentladung der Zellen in ungebrauchtem Zustande ist so gering, dass z. B. eine Entladung eines transportabeln Akkumulators, der in 40 Stunden entladen wurde in Unterbrechungen, die z. Th. 10 Stunden dauerten, 60 Ampèrestunden pro kg positiver Platte aufwies. Auch die Haltbarkeit soll eine gute sein, indem in Anlagen mit dreijährigem Betriebe keine Reparaturen vorgekommen sind.

142. Der Akkumulator Hering's[72]) fordert zunächst die Herstellung massiver Blöcke aus Bleisuperoxyd, welche durch

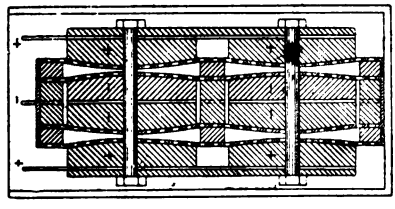


Fig. 56.

Pressung von mit einer Bleisalzlösung teigig gemachtem Bleioxyd erhalten werden. Diese Blöcke werden auf Stromzuleitungsplatten aufgelegt. Analoge Blöcke aus Bleischwamm werden auf beide Seiten einer negativen Stromführungsplatte gelegt, wie Fig. 56 zeigt. Diese Blöcke werden dadurch fest an die Stromführungs-

[72]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 430.

platte gepresst, dass zwischen den beiden Elektroden nichtleitende poröse Bänder (siehe Fig.) straff gespannt sind und durch Verschraubungen die beiden positiven Platten gegen die negative innere angedrückt werden. Der Akkumulator ist sehr leicht, die Platten können sich nicht leicht werfen, aber der Widerstand wird etwas gross sein.

Eine besondere Art der Einbringung aktiver Masse in die Platten wendet Gibson an[73]). Die Bleiplatten werden durch eng an einander liegende Reihen von Löchern durchbohrt. In diese Löcher werden kleine Bleikapseln aus dünnstem Blei, mit der aktiven Masse gefüllt (Fig. 57), eingeschoben und durch zwei Walzen festgepresst, so dass die Kapseln mit der Bleiplatte

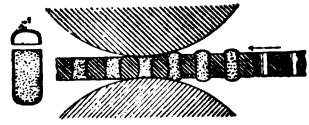


Fig. 57.

eine ebene Oberfläche bilden. Um die aktive Masse direkt mit dem Elektrolyt in Berührung zu setzen, werden die Verschlussflächen der Kapseln fein durchlöchert.

Der Eckelt'sche Akkumulator[74]) wird aus Bleistreifen, deren Querschnitt die T-, ⊐- oder H-Form zeigt, zu Spiralen aufgewickelt. In diese Spiralen wird die aktive Masse völlig eingebracht, und dann um dieselben ein fester Bleiring gelegt. Diese Bleiringe sind an die Stromzuleitungsstangen gelöthet. Alternirend sind die positiven und negativen Scheiben in mit Blei ausgegossenen Eisen-Cylindern gelagert.

Als Träger und Stromzuleiter wählt van Gestel[75]) Kupferplatten. Diese werden unter hydraulischer Pressung mit Längsstreifen aus Blei oder Bleilegirung überzogen. Zwischen diese Bleistreifen wird die aktive Masse eingepackt und die vorstehenden Ränder der Streifen werden umgebogen.

---

[73]) D. R. P. Nr. 45992.
[74]) D. R. P. Nr. 47972.
[75]) D. R. P. Nr. 47163.

Eine ganz bedeutende Menge aktiven Materials bringt Tommasi[76]) in seinen neuesten Akkumulatorplatten unter, welche er aus cylindrischen oder rechteckigen Bleikästen, deren Wandung vielfach durchlocht ist, herstellt. Die Wandungen können auch aus beliebigem andern Material hergestellt sein, z. B. aus Ebonit oder Celluloid. In diese Kästen ragt ein Bleigestell als Zuleiter des Stromes. Der Raum zwischen dem Bleizuleiter und der Kastenwand wird mit dem aktiven Material angefüllt, und zwar für die positive Elektrode mit Mennige, für die negative mit Bleiglätte. Dann werden die Kästen in Steingutgefässen als Elektroden auf isolirenden Leisten angeordnet. Das Elektrolyt durchdringt die ganze Masse, daher soll eine sehr hohe Kapazität, 20 Ampère St. pro kg Elektrodengewicht, ein Wirkungsgrad von 95 Proc. A. St., ein Nutzeffekt von 80 Proc. Watt-Stunden mit denselben erzielt werden bei einem geringen Gewicht (cf. § 103).

Ebenfalls Kästen aus isolirendem Material mit Füllmasse wenden Oblasser und Theryc[77]) an. Die Seitenwände dieser Kästen sind durchlocht, ein Stromzuleiter wird hineingestellt und nun der Raum zwischen diesem und den Kastenwänden mit der wirksamen Masse in trockener oder plastischer Form angefüllt. Nachdem dieselbe dann feucht gemacht ist, setzt man die Füllung bis zum Erhärten der Masse einem mässigen Druck aus, sodass die Löcher der isolirenden Kästen einerseits ausgefüllt werden, andererseits die feste Berührung mit dem Stromzuleiter erreicht wird.

Hierher gehört auch der Akkumulator „Ercole" von Quaglia[78]), der als positive Elektroden Kästen aus dünnen durchlochten Bleiantimonplatten bildet, dieselben mit Bleipulver füllt und eine ganz dünne Bleilamelle als Stromleiter hineinhängt, die negativen Platten sind einfache Bleiplatten, auf welche Blei elektrolytisch niedergeschlagen ist.

143. Zu einer ganz besonderen Bedeutung, sowohl nach Art der Konstruktion, wie nach der Verbreitung, sind die Akkumulatoren von Pollak in Frankfurt a. M. gelangt, welche durch eine Reihe von Patenten geschützt sind[79]), und im Wesentlichen in 2 Typen, S und R, für langsame und schnelle Entladung hergestellt werden.

---

[76]) Elektr. Zeitschrift 1891, 651. Die neueste Konstruktion nach seiner Broschüre: Notice sur l'Accumulateur multitubulaire.

[77]) D. R. P. Nr. 75349.

[78]) Elektr. Zeitschrift 1892, p. 293.

[79]) D. R. P. Nr. 49636, 73548, 67290.

Bänder entsprechender Breite von reinem Walzblei gehen durch eine Façon-Walze. Diese besteht aus zwei massiven Stahlcylindern, auf welche Stahlringe fest verschraubt sind. In die Stahlringe, die hart an einander liegen, sind Zähne eingefräst von verschiedener Gestalt. Der durch diese Walzen gehende Bleistreifen erhält also ein bestimmtes Muster aus Längs- und Querrippen und Felder von einer grossen Zahl vorstehender Zäpfchen. Diese Streifen werden in der gewünschten Plattengrösse einfach

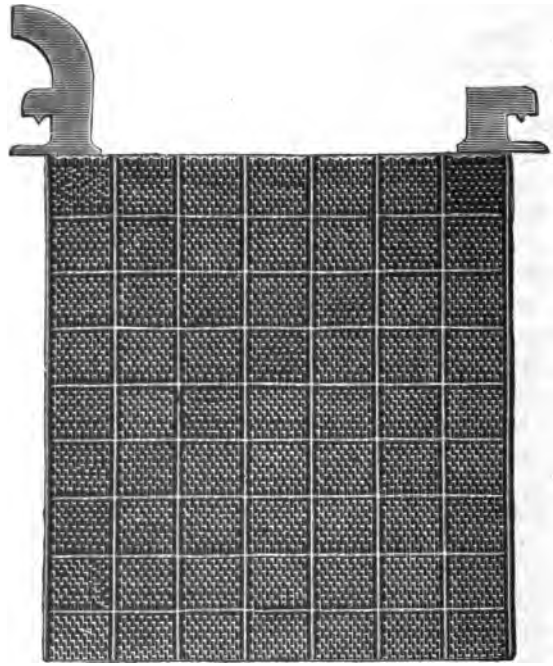


Fig. 58.

zerschnitten, und die einzelnen Platten werden auf eine eigenartige Löthungsweise an Fahnen, die zur Stromzuleitung und Aufhängung dienen, verlöthet, wie Fig. 58 zeigt. Von den Zapfen finden sich auf den S-Platten pro Quadratdecimeter 630, dagegen auf den R-Platten 790 im Durchschnitt. Die Gesammtplattendicke ist ca. 6 mm, und die Plattenseele ist ca. 2 mm dick. Nachdem so die Platten hergestellt sind, werden die Vertiefungen zwischen den Zapfen und Rippen mit kohlensaurem Bleioxyd ge-

füllt und dies in einer alkalischen Lösung durch Elektrolyse reducirt. Dadurch entsteht poröses, fein zertheiltes Blei, welches nun auf den Platten comprimirt wird. Die so hergerichtete Platte wird formirt in verdünnter Schwefelsäure nach dem Planté-Verfahren, wobei sich zunächst nur das poröse Blei in Superoxyd verwandelt und erst allmählich der massive Kern an dieser Umwandlung theilnimmt. In dem Maasse dieses Fortschreitens erhöht sich die Kapazität, während eine Sulfatbildung zwischen Füllmasse und Träger gänzlich ausgeschlossen erscheint.

Eine besondere Sorgfalt wendet die Fabrik auch dem Einbau der Platten in die Elemente zu. In den stationären Elementen werden die Platten mit den vorstehenden Nasen auf Glasröhren aufgehängt, die in Bleirinnen auf dem Boden des Gefässes frei aufstehen, zwischen je 2 Platten sind Glasröhren angebracht, welche durch angelöthete Bleistreifen in ihrer Lage festgehalten werden. Die ganze Zahl der Platten eines Elementes wird endlich durch Federn aus Hartblei gegen einander und gegen die isolirenden Glasröhren gedrückt, sodass ein Verschieben nicht möglich ist. Die Gefässe sind für diese stationären Elemente Glas oder mit Blei ausgeschlagene Holzkästen. Die Preisliste der Firma zeichnet sich durch eine sehr übersichtliche Angabe der Leistungsfähigkeit der einzelnen Typen aus. Da es aber nicht die Aufgabe dieses Buches ist, Auszüge aus den Preislisten zu veröffentlichen, will ich auch in diesem Falle nur darauf verweisen, dass jeder Interessent daraus sofort das ihm Passende selbst auswählen kann. Auf die eingehenden Versuchsergebnisse komme ich später.

Für transportable Elemente hat die Fabrik eine besondere Montage vorgesehen. Die Platten hierfür sind die der R-Type, da es darauf ankommt, möglichst weitgehenden Spielraum der Kapazität zu haben. Die Platten werden in Hartgummikästen, welche auf ihrem Boden 3 Hartgummileisten tragen, die mit eingeschnittenen Kerben versehen sind, so in jene Kerben gestellt, dass sie in festem Abstand von einander stehen. Um die ganze Platte in dieser Lage festzuhalten, sind zwischen den Platten Hartgummischeiben mit vorstehenden Längsrippen und vielfach durchlochten Feldern festgestellt, sodass die Platten völlig feststehen, ohne dass der Säure ein wesentliches Hinderniss geboten wird. Die Platten werden mit den Breitseiten senkrecht zur Bewegungsrichtung gestellt, damit plötzliche Stösse auf die ganze Platte gleichmässig wirken.

Die Säure ist stärker als in den gewöhnlichen Zellen, damit auch gegen Ende der Entladung, wo die Säure weit in die Platten eingedrungen ist, ein Einfrieren der Elemente verhütet wird. Direkt über der Säure auf den Verbindungsleisten der positiven und negativen Platten aufliegend ist ein dünner Hartgummideckel, der die beim Schütteln entstehende Bewegung der Säure dämpft, aber durch Löcher einmal die Zuleitung der Stromleiter, andererseits das Entweichen der Gase ermöglicht. Ueber dem ganzen Element liegt ein durch sinnreiche Abdichtung mit Weichgummi festschliessender Hartgummideckel, welcher ausser den für die Stromzuleitung nothwendigen Durchbrechungen, welche durch Weichgummirohre gedichtet sind, einen Stopfen trägt, der dem Abzug der Gase durch eine geeignete Durchbohrung einen Weg bahnt, aber keine Säure entweichen lässt. Durch Abschrauben dieses Stopfens kann man in das Innere des Elementes sehen und durch ein darunter befindliches Loch des zweiten Deckels den Flüssigkeitsspiegel kontrolliren und die Dichte der Säure messen. Um auch solchen Fällen, die bei bewegten Zellen vorkommen können, wo die stark entladenen Zellen viele Stunden ohne neue Ladung stehen bleiben, ohne Gefahr des Verderbens der Platten entgegen zu treten, muss die Kapazität einer solchen Batterie erheblich über das normale Maass hinausgehen.

Nach einem neueren Patente will Pollak eine innige Verbindung zwischen Träger und Füllmasse dadurch erzielen, dass er die Trägerplatte in eine Giessmulde bringt, welche auf die Temperatur des schmelzenden Bleies gebracht ist. Während diese Platte nur oberflächlich schmilzt, wird die Füllmasse unter Druck eingegossen.

Um sich über die Verhältnisse der verschiedenen Typen zu orientiren, mögen folgende Angaben genügen.

Type	S 3	S 14	S 32	S 40	S 50	S 70	R 3	R 12	R 30	R 40	R 60	R 70	T 1	T 3	T 6
Kapazität	90	530	1340	1700	2150	3050	66	336	942	1278	1950	2280	20	60	120
Stromstärke . . .	9	53	134	170	215	305	22	112	314	426	650	760	4	12	24
Kapazität	75	460	1150	1455	1835	2610	58	292	818	1108	1692	1976	17	51	102
Stromstärke . . .	15	92	230	291	367	522	29	146	409	554	846	988	5,7	17	34
Kapazität	66	402	1008	1278	1614	2280	46	230	644	874	1334	1564	12	36	72
Stromstärke . . .	22	134	336	426	538	760	46	230	644	874	1334	1564	12	36	72
Maxim. Ladestrom	16	96	240	304	384	544	30	150	420	570	870	1020	20	60	120

144. Eine eigenartige Form der Gitter findet man bei Hough & March[80]). Auf eine dünne Metallplatte mit überstehenden Rändern

[80]) Engl. Patent 1893, Nr. 3734.

ist ein Gitter so gelöthet, dass die breiten Kanten der Gitterstäbe nach aussen stehen. In diese Rahmen wird trockne Bleiglätte mit einem Bindesalz eingefüllt; die Platten werden mit Filzplatten bedeckt und in Wasser gelegt, um zu erhärten.

Ohne Gitter will Süssmann[81]) die Füllmasse an seinen Plattenträgern halten, indem er die Platten durch dreieckige oder viereckige Schnitte durchstösst und die so entstehenden Zungen nach den beiden Seiten ausbiegt, dann wird die aus Blei, Blei-

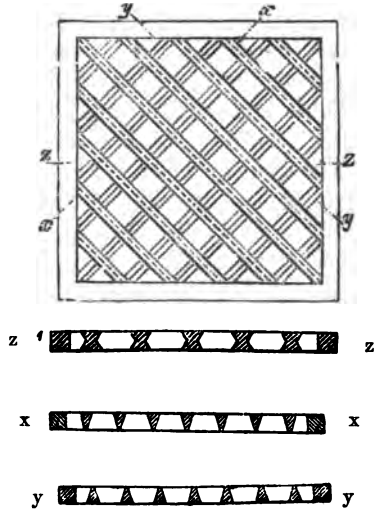


Fig 59.

oxyden etc. bestehende Füllmasse, mit flüchtigem Kohlenwasserstoff angerührt, auf die Bleiplatte aufgetragen.

Das Elektrodengitter von Hartung[82]) besteht aus sich kreuzenden Stäben von dreieckigem Querschnitt, deren Breitseite nach aussen liegt und die mit den scharfen Kanten sich schneiden (s. Fig. 59), dadurch entstehen vollständig von einander getrennte Hohlräume, welche mit aktiver Masse ausgefüllt werden. Diese kann sich also nach jeder Seite unabhängig von der andern Masse ausdehnen und wird durch die schrägen Flächen der Rippen fest-

[81]) Engl. Patent 1893, Nr. 6780.
[82]) D. R. P. Nr. 74752.

gehalten. Diese Platten werden durch die „Berliner Akkumulatorenfabrik“ Andreasstr. 32 hergestellt. Um ein Wachsen der Platte in die Breite bei der Ausdehnung zu vermeiden, gehen 2 Nuthen durch dieselbe. Das Gitter besteht aus reinem Weichblei, die aktive Masse besteht wesentlich aus Bleioxyden, welche, mit flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen behandelt, zu basischen Bleiverbindungen umgeformt werden, welche gut leiten und zum Theil unzersetzt bleiben, zum Theil beim Laden zersetzt werden, aber reversibel sind. Für stationären Betrieb hat eine solche Platte z. B. bei 2,38 kg Gittergewicht, 3,38 kg Gesammtgewicht und 718,2 cm^2 aktive Oberfläche. Bei maximaler Entladestromstärke von 11 A. in 3 St. sinkt die Spannung auf 1,83 V., während die Säuredichte zwischen 19 und 23° Bé schwankt. Es ergiebt sich also bei dieser maximalen Beanspruchung 4,55 A. St. Kapazität pro kg Elektrodengewicht. Die Platten hängen mit ihren Nasen auf dem Rande der Kästen und sind von einander durch Glasröhren isolirt. Da die Gefässe hinreichend tief gewählt sind, kann herabfallendes Bleioxyd keinen Kurzschluss bewirken. Der Nutzeffekt ist 75—80 % je nach der Beanspruchung. Für transportable Zwecke wird das dicke Bleigitter auf einen U-förmig gebogenen Rahmen aus Hartblei reducirt, der für grössere Platten durch eine Querleiste oder ein Diagonalkreuz von X-förmigem Schnitt gestützt ist, sodass fast die ganze Platte aus aktivem Material besteht. Dieses besitzt für 1 ccm Massenwürfel 9 S. E. Widerstand. Die Kapazität ist 74,7 A. St. pro kg positiver Platte. Die Gefässe dieser transportabeln Elemente haben im Innern Rippen, zwischen welchen die Platten festgehalten werden. Wegen der Leichtigkeit der Platten hat man daher eine verhältnissmässig grosse Kapazität, z. B. ein fertig montirter Akkumulator von Gesammtgewicht 1100 g bei 4 V. Spannung hat 5,5 A. St. Für die zahlreichen Typen für specielle Zwecke verweise ich auf die von der Firma ausgegebenen Kataloge.

C. Akkumulatoren mit verschiedenartigen oder indifferenten Elektroden.

145. Es ist noch eine grosse Gruppe von Akkumulatoren zu besprechen, welche sich dadurch charakterisiren, dass sie entweder andere als Bleielektroden resp. Elektroden mit Bleiver-

bindungen anwenden, oder überhaupt die Elektroden selbst indifferent sein lassen, dagegen die aktive Masse im Elektrolyt haben, so dass bei der Ladung aus dem Elektrolyt das Metall oder die Metallverbindung an den Elektroden niedergeschlagen werden, um bei der Entladung wieder in die Lösung einzugehen.

Schon zwei Jahre nach den ersten Planté'schen Versuchen wird ein solcher Akkumulator von Charles Kirchof in New-York empfohlen. Zwei perforirte und durch Reiben mit Glaspapier rauh gemachte Platinplatten hängen, von einander durch Glasröhren isolirt, von einem Deckel in ein Glasgefäss. Das Elektrolyt besteht aus einer Lösung, welche auf 6—8 Gewichtstheile Wasser, 6 Theile salpetersaures, 2 Theile essigsaures Blei und 1 Theil salpetersaures Kali enthält. Diese Lösung wird filtrirt, dann fügt man hinzu 4 Theile zweiundzwanzigprocentiger, käuflicher Essigsäure, 1 Theil Salpetersäure und etwa $^1/_{11}$ salpetersaures oder essigsaures Eisen oder Zink. Schickt man nun einen Strom hindurch, so bildet sich auf der Anode ein schwarzer Ueberzug von Bleisuperoxyd, auf der Kathode dagegen krystallinisches Blei. Dadurch entsteht ein sehr kräftiges sekundäres Element, in welchem bei der Entladung das Elektrolyt wieder hergestellt wird. Natürlich kann an die Stelle der Platinplatten auch Kohle oder amalgamirtes Blei oder Zink etc. treten. Dass ein solches Element nicht dauerhaft sein konnte, ist wohl von selbst klar; aber es hat viele Nachahmer gefunden.

Wir erwähnen ferner den Akkumulator von Benjamin[1]) in New-York, welcher als positive Elektrode eine Bleiplatte mit Mennige oder Superoxyd enthält, als negative eine einfache Bleiplatte. Die Flüssigkeit aber ist nicht, wie bisher, verdünnte Schwefelsäure, sondern eine Mischung von Zinksulfat und Thonerdehydrat. Beim Laden zersetzt der Strom das Zinksulfat und überzieht die Bleiplatte mit Zink. Die Säure wird durch die Thonerde zu Aluminiumsulfat neutralisirt.

Uebrigens hat Benjamin[2]) eine grosse Reihe positiver Elektroden von verschiedenartigen Metallen und verschiedene Elektrolyte untersucht, ohne über die Resultate der im ersten Theil dieses Buches enthaltenen früheren Untersuchungen hinausgekommen zu sein. Es erweisen sich ihm Blei als am geeignetsten

[1]) D. R. P. Nr. 34456.
[2]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 144.

zur Oxydation, Verbindungen von Blei, Antimon und Palladium als am dauerhaftesten.

146. Schon früher war d'Arsonval[3]) auf die analoge Verwendung des Zinks gekommen. Er überlegt sich, dass in einem Planté'schen Element dadurch ein grosser Verlust an Kraft eintreten muss, dass der Wasserstoff zum grössten Theil entweicht, ohne dass er Nutzen geliefert hat. Er will deswegen an die Stelle dieses „métal gazeux" ein „métal solide" setzen und wählt dazu Zink. Gleichzeitig soll die Oberfläche der positiven Platte erheblich vergrössert werden, um eine schnellere und vollständigere Bildung des Superoxyds zu ermöglichen. Zu dem Zwecke stellt d'Arsonval seinen Akkumulator aus zwei verschiedenen Platten her. Die positive Elektrode besteht aus einer Kohlenplatte, welche mit feinem, granulirtem Blei rings bedeckt ist, die negative aus einer Zinkplatte, welche in der Regel gut amalgamirt ist, um die Platte widerstandsfähiger gegen die Säure zu machen. Das Elektrolyt ist nicht schlechthin verdünnte Schwefelsäure, sondern eine koncentrirte Zinksulfatlösung. Der Ladestrom zersetzt das Zinkvitriol, das Zink geht an die amalgamirte Zinkplatte, der Sauerstoff an die Kohlenplatte und erzeugt hier das gewünschte Superoxyd. Bei der Entladung wird das niedergeschlagene Zink wieder in dem Elektrolyt gelöst und es geht so kein Zersetzungsprodukt verloren. Es kann auch statt der Zinkplatte eine Quecksilberschicht als negative Elektrode verwendet werden, dann bildet sich beim Laden Zinkamalgam.

Zwei Flüssigkeiten wendet Lunel[4]) an. Zink oder Kohle in Zinkchloridlösung wird durch eine poröse Scheidewand (aus Kohlenpulver, Thon und phosphorsaurer Aluminiumlösung) getrennt von der Anode, die aus Kohle besteht und sich in einer Jodlösung in Salpetersäure befindet. Beim Laden bildet sich auf der Anode Jodchlorid, auf der Kathode wird Zink niedergeschlagen. Bei der Entladung regenerirt sich das Elektrolyt beiderseits.

Schon 1881 wandte Laurie als Elektroden Kohle und Zinkplatten in einer Jodzinklösung, oder Kupferplatten durch Pergamentpapier getrennt in Zinkchlorür an.

---

[3]) Compt. rend. Bd. 90, 1880, p. 166.
[4]) Franz. Patent Nr. 180843.

Ganz ähnlich wie der von d'Arsonval ist auch der Akkumulator Dr. Boettcher's[5]). Die positive Platte wird aus vielfach gefaltener Bleifolie, die mit einem Brei aus Bleioxyd und Zinkvitriollösung überstrichen ist, hergestellt, während für die negative Elektrode reines Zinkblech benutzt wird. Das Elektrolyt ist auch hier Zinkvitriollösung, und der Ladungsstrom erzeugt an der positiven Elektrode die Bildung von Superoxyd, an der negativen die Ablagerung von Zink. Beim Entladen wird dieses letztere wieder reducirt zu Zinkvitriol und die Bleisuperoxydschicht wird wie bei den übrigen Akkumulatoren zu metallischem, fein zertheiltem Blei reducirt. Als elektromotorische Kraft einer solchen Zelle ergiebt sich der hohe Mittelwerth von 2,2 Volt.

Nach dem letzten Zusatzpatente wird die positive Platte, statt aus Blei und Bleioxyd, aus kompaktem Mangansuperoxyd hergestellt, welches durch elektrolytische Zerlegung der wässerigen Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls erhalten wird. Das Element kann auch als primäres gebraucht werden, ja nach Aron's Meinung kann es nur als primäres gebraucht werden, da man das Zink aus der sauer gewordenen Lösung nicht ausscheiden kann, indem es sich in statu nascendi immer wieder auflöst.

In einem neueren Patente[6]) baut Dr. Boettcher ein Sekundärelement aus Kupfer und Zink in der Weise auf, dass durch Erhitzung pulverförmigen Kupferoxyds mit reducirenden, kohlenstoffhaltigen Substanzen poröses Kupfer in festen Platten erzeugt wird. Diese Platten werden an das aus Eisenblech gebildete Gefäss fest verlöthet und bilden die positive Platte. Die negative Platte bildet ein Zinkblech, welches am Boden des Gefässes von diesem durch einen Guttaperchaüberzug getrennt in horizontaler Lage durch einen Zuführungsdraht gehalten wird. Die Lösung besteht aus einer 50procentigen Kalihydratlösung, die mit Zink gesättigt ist. Kupferplatte und Zinkplatte sind durch eine Pergamentschicht getrennt. Beim Laden nimmt das Kupfer Sauerstoff auf, und Zink wird auf der oberen Zinkfläche niedergeschlagen. Beim Entladen wird das Zink wieder gelöst. Dabei wird nach einiger Zeit die Zinkelektrode gehoben, damit dieselbe in weniger dichte Lösung tauche. Da die mit Zink gesättigte Lösung schwerer ist, wird nämlich am Boden des Gefässes

[5]) D. R. P. Nr. 21174, Nr. 23916 u. Nr. 32821.
[6]) D. R. P. Nr. 57188.

stets die gesättigte Lösung sein, und in den höheren Schichten wird die Kalihydratlösung einen geringeren Procentsatz Zink enthalten. Die Spannung des Elementes wird zu 1,1 Volt angegeben (nach Des Coudres 0,86 V.), der innere Widerstand zu 0,5 Ω. Der Wirkungsgrad in Spannung soll 50—60 Proc. betragen, in Ampèrestunden 100 Proc.

Um es gleich hier zu erledigen, will ich darauf hinweisen, dass diese Kupfer-Zinkakkumulatoren in etwas veränderter Gestalt bei Desmazures, wo die Schwammkupferplatte mit Pergamentpapier umhüllt ist, beim Wadell-Entz-Akkumulator, wo die Kupferdrahtmatte mit Baumwolle umsponnen ist, wiederkehren. Schoop[7]) giebt auch ein Verfahren an, poröse Kupferplatten durch Oxydation und Resoxydation im Muffelofen herzustellen. Derselbe findet freilich eine sehr grosse Kapazität dieses Sammlers, aber verkleinert auch nicht die grossen Schwierigkeiten, die besonders beim Laden desselben vorhanden sind. Um beim Laden das unlösliche Kupferoxydul wirklich zu erhalten, muss die Zelle ca. 50° C. Temperatur haben, darf weder mit einem zu starken Strom behandelt, noch überladen werden, sonst entsteht Kupferoxyd, und der Akkumulator entladet sich freiwillig. Die Luft muss von dem Elektrolyt fern gehalten werden, da dasselbe sonst Kohlensäure aufnimmt und versagt. Auch das Zink löst sich langsam in der Kalilauge, und so tritt ebenfalls freiwillige Entladung ein. — Die praktischen Versuche mit diesem Akkumulator sind denn auch im Wesentlichen als gescheitert anzusehen.

Aus dem primären Leclanché-Element ist der Akkumulator von Blank & Co. zu Marly[8]) entstanden, welcher von Reynier beschrieben und geprüft ist[9]). Der Akkumulator ist dem Leclanché-Element nachgebildet und hatte auch den Zweck, dieses in der Telegraphie zu ersetzen, er ist wie jenes in vierkantigen Glaszellen mit oben cylindrischem Halse angeordnet und hat wie jenes amalgamirten Zinkstab und Thonzelle. Letztere ist aber nicht mit Braunstein und Kohle gefüllt, sondern enthält eine dreifach in der Längsrichtung gefaltete und von zahlreichen Querspalten durchbrochene Bleiplatte, die, zu einer Spirale zusammengerollt, in der Thonzelle steht und oben durch einen

---

[7]) Zeitschr. für Elektrochemie I, p. 131. 1894.
[8]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 101.
[9]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 171.

Kupferstreifen zusammengehalten wird. Der noch freie Raum der Thonzelle wird mit doppeltschwefelsaurem Kali gefüllt. Als Flüssigkeit wird reines Wasser angewendet und keine Schwefelsäure. Letztere greift den Zinkstab dauernd an, auch bei ungeschlossenem Element und erzeugt dadurch Zinksulfat, während das Wasser das Bisulfat des Kali langsam auflöst und durch die Thonzelle hindurch zum Zinkstab leitet. Die wirksame Bleioberfläche ist ca. 16 dm im Quadrat, dadurch ist der Widerstand des Elementes sehr verringert. Beim Laden bildet sich an der Bleiplatte Superoxyd, während Zink, wenn etwa schon bei der früheren Entladung Zink zu Zinksulfat aufgelöst war, wieder niedergeschlagen wird. Man soll die Elemente 6 Monate lang bei geringer Stromentnahme benutzen können ohne neue Ladung. Die von Reynier gefundenen Werthe für den Akkumulator sind folgende im Vergleich zu einem analogen Leclanché-Element:

	Blank	Leclanché
Elektromotorische Kraft in Volt a) zu Anfang	2,37	1,48
b) während der Entladung	2,2	1,2
Widerstand in Ohm	0,4	1,1
Kapazität in Coulomb (elektrochemische)	54000	52000
normale Stromstärke des Entladungsstromes	1	0,08
normale Stärke des Ladungsstromes	0,3	—
Arbeit in Volt-Ampère	2,2	0,10
Länge und Breite in Meter	0,095	0,095
Gesammthöhe in Meter	0,195	0,195
Gesammtgewicht in Kilogramm	2,300	2,000

Als Nutzeffekt, d. h. Quotient der entnommenen elektrischen Energie durch die eingeladene ergibt sich 0,488, also sehr wenig. Ist das Element entladen, so kann man dasselbe so lange wieder laden, als noch Kali-Bisulfat und Zink vorhanden sind. Rechnet man 3 Monate Entladungsdauer, so würde sich eine Lebensdauer von 25 Jahren ergeben, da für 100 Ladungen die Bleielektrode ausreichen soll. Ganz so lange wird die Dauerhaftigkeit nun wohl nicht reichen, es mag das der günstigste aller möglichen Fälle sein.

147. Ein dem Boettcher'schen ähnlicher Akkumulator in Bezug auf den chemischen Vorgang ist der Sutton's[10]), während die Anordnung und Gestalt der des Planté'schen Elementes gleicht. Als positive Platte führt dieser Akkumulator eine amalgamirte Bleiplatte, als negative eine Platte aus solchem Metall, dessen Oxyd

[10]) Elektr. Zeitschrift 1882, p. 121.

in der Flüssigkeit löslich ist. Thatsächlich wendet Sutton hierfür Kupfer an, dann ist das Elektrolyt Kupfervitriol. Neben der Planté'schen Form hat Sutton auch die, dass die Bleiplatten an einem Holzdeckel befestigt, in ein mit Kupfervitriol gefülltes Kupfergefäss hineinhängen. Beim Laden entsteht bei der positiven Platte Bleisuperoxyd, an der negativen metallisches Kupfer. Beim Entladen wird das Superoxyd zu metallischem Blei reducirt, das Kupfer oxydirt und dann in der Flüssigkeit wieder zu Kupfervitriol, so dass man an der Färbung der Flüssigkeit den Grad der Ladung und Entladung leicht erkennen kann. Als ein Uebelstand muss hervorgehoben werden, dass leicht das niedergeschlagene Kupfer schwammig ausscheidet und dann an der Kupferplatte nicht haftet, sondern abfällt. Die Amalgamirung der Bleiplatten dient nicht etwa zum Schutz derselben, sondern zur Beförderung der Superoxydbildung. Die nascirende Schwefelsäure wirkt nämlich auf amalgamirtes Blei stärker, als auf reines Blei, indem sich zuerst Quecksilberoxyd bildet, welches vom Blei zu schwefelsaurem Blei zersetzt wird, dadurch wird das Quecksilber frei, und es wiederholt sich derselbe Vorgang.

Eine ganze Serie von Akkumulatoren empfiehlt J. Rousse[11]), indem er als Bedingung für einen Akkumulator voraussetzt, dass die positive Platte Sauerstoff absorbirt und sich dabei peroxydirt, die negative dagegen Wasserstoff aus der Lösung aufnimmt. Diesen Bedingungen genügen nach ihm folgende Zusammenstellungen:

1) Die negative Platte ist Palladium, welches während der Elektrolyse mehr als das 900fache seines Volumens an Wasserstoff absorbirt, als positive Platte dient eine Bleiplatte, die Flüssigkeit ist 10procentige Schwefelsäure.

2) Die negative Platte ist dünnes Eisenblech, welches mehr als das 200fache seines Volumens an Wasserstoff absorbirt, wenn es in schwefelsaurer Ammoniaklösung steht (sulfate d'ammoniaque). Die positive Platte ist entweder reines Blei, oder eine Bleiplatte mit einer Hülle von Bleiglätte oder reinem Oxyd oder feinem Bleiweiss oder einer Hülle aus allen diesen Substanzen gemischt. Die Flüssigkeit ist 50procentige schwefelsaure Ammoniaklösung.

3) Die negative Platte ist Eisen, die positive Elektrode ein Cylinder aus Manganeisen (ferromanganèse) in einer 40procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak.

---

[11]) Compt. rend. Bd. 93, 1881, p. 545.

Flick[12]) verwendet als positive Platte eine solche aus Bleisuperoxyd; statt der negativen Bleiplatte nimmt er Zinkbleiamalgam, als Elektrolyt Schwefelsäure mit einem eventuellen Zusatz von Quecksilber- und Zinksulfatlösung.

Der Akkumulator von Main[13]) hat als positive Elektrode Bleiplatten, welche vielfach durchlöchert sind und mit Bleisuperoxyd angefüllt werden, die negative besteht aus Kupferseele von 0,64 mm Dicke, welche mit Zinkamalgam überzogen ist.

Clark[14]) hat als positive Elektrode Bleisuperoxydblöcke, welche von Bleistreifen durchzogen sind; negative Platte ist Blei, Kupfer oder Kohle; Elektrolyt ist Schwefelsäure mit Zinn- oder Cadmiumsulfatlösung.

Die Cadmiumsulfatlösung spielte bereits in dem Akkumulator von Commelin und Finot eine Rolle[15]). Die positive Platte ist ein durchlochter Bleikasten mit Bleichlorid als Füllung, die negative eine Legirung aus Blei, Antimon und Cadmium, das Elektrolyt ist Cadmiumsulfatlösung mit 10 % Schwefelsäurezusatz. Durch das bei der Ladung an die negativen Platte gehende Cadmium soll die Bleisulfatbildung vermieden werden. Bei der Entladung reducirt sich das Cadmium wieder zu Cadmiumsulfat in Lösung.

Peyrusson[16]) wählt als positive Elektrode Blei, als negative Zinn, als Elektrolyt Schwefelsäure mit Zinn- oder Cadmiumsulfatlösung.

Eine neuere Form Peyrussons[17]) ist nach dem Planté'schen Verfahren. Die positive Platte besteht aus einer centralen Stange, welche eine 0,5 mm dicke spiralförmige Bleilamelle trägt, die oben und unten von Antimonblei-Platten gehalten wird, die negative Elektrode ist ein Cylinder aus einer 0,5 mm dicken Bleilamelle, welche die positive umgiebt und von ihr durch Porzellangefäss getrennt wird. Auch der negative Cylinder kann eine Spirale dünner Bleilamellen tragen. Die Kapazität ist über 10 A. St. pro kg Plattengewicht.

---

[12]) Unit. Stat. Patent Nr. 370134; vergl. D. R. P. Nr. 41838 für Meserole in New York.

[13]) Elektr. Zeitschrift 1892, p. 157.

[14]) Engl. Patent 1886, Nr. 8226.

[15]) Elektr. Zeitschrift 1892, p. 226.

[16]) U. St. P. Nr. 368608.

[17]) Elektr. Zeitschrift 1893, p. 306; Zeitschr. f. Elektrochemie 1893, p. 19.

Analog ist der Tamine-Akkumulator, die Elektroden sind Zink und Blei, das Elektrolyt ist gemischt aus koncentrirter Zinksulfatlösung 1000 Theile, 10procentige Schwefelsäure 500 Theile, Ammoniumsulfat 50 Theile und Quecksilbersulfat 50 Theile. Die Konstruktion der Platten ist wie bei Planté.

Kurz erwähnen wollen wir noch folgende Akkumulatoren: Der Lalande's besteht aus Eisen (Eisenoxydul) und Kupfer (Kupferoxydul) in Kalilauge oder auch aus Zinn-, Blei- oder Zinkkaliumoxyd mit Kupfer in Kalilauge. Muirhead wendet essigsaures Blei und salpetersaures Blei in verdünnter Essigsäure an. Anderson benutzt ammoniakalische Zinklösung und Chromchlorid. Justus, Entz und Philipps benutzen für die positiven Elektroden ein Geflecht aus Kupferdrähten, in welches ein Teig von Kupferoxyd eingeschmiert wird und durch ein baumwollenes Gewebe vor dem Herausfallen geschützt wird. Beim Entladen reducirt der Wasserstoff das Oxyd zu Kupfer, welches beim Laden wieder oxydirt wird. Die negativen Platten aus verzinktem oder vernickeltem Eisen sind durch ein baumwollenes Gewebe von den positiven getrennt, in einer Lösung von zinksaurem Kali oder Natron. — Der Standart-Akkumulator der Firma Shippey Brs. hat horizontale Platten aus Bleilegirung, die durch Porzellanscheiben getrennt sind. — French Saint-George bringt Kohlen- oder Metallplatten, durch eine poröse Scheidewand getrennt, in einem Brei von chromsaurem Blei oder einem andern leicht oxydirbaren Salz. — Starr presst aus Bleioxyd und Gyps in inniger Mischung Platten, trocknet dieselben und überzieht sie galvanisch mit Blei oder Kupfer. — Blanchard löthet Bleiblätter koncentrisch an eine Axe und füllt die Zwischenräume mit granulirtem Oxyd oder Superoxyd. — Beeman, Taylor und King machen aus isolirenden Streifen Platten, die mit einer Bleilegirung resp. Bleisalzen überzogen werden. — Fierort stellt die negative Elektrode aus porösem Kupferpulver her, welches elektrolytisch gewonnen wird und unter einem Druck bis zu 1000 kg per qcm zu Platten gepresst wird. Pergamenthüllen trennen dieselben von den positiven Eisendrahtnetzen. Als Elektrolyt verwendet er Natronlauge mit Zinkoxyd gesättigt.

J. Julien will Elektroden auf folgende Weise herstellen. Eine Kupferplatte erhält einen geringen Kupferniederschlag auf elektrolytischem Wege, darauf wird sie mit Quecksilberamalgam

überzogen und ihr endlich wiederum elektrolytisch ein Zink- oder Cadmium-Ueberzug gegeben. — In einem neueren Patente erstrebt Julien Akkumulatoren mit 2 Flüssigkeiten: Zinkplatte in wässriger Natriumhydroxyd-Lösung ist die Kathode, Bleisuperoxydplatte in verdünnter Schwefelsäure ist die Anode. Die Spannungsdifferenz dieses Akkumulators soll 3,5 V betragen.

148. Eine Zusammensetzung speciell für die positive Platte von primären Elementen in Verbindung mit Zink oder für die positive von Akkumulatoren, welche mit irgend welcher negativen Platte verbunden werden kann zu einem Akkumulator, finden wir in dem sogenannten Lithanod Fritz-Gerald's, welches derselbe auf dem Meeting der British Association in Birmingham im September 1886 demonstrirte[18]). Das Lithanod ist Bleisuperoxyd in dichter, gut leitender Form ohne inaktiven Träger. Es wird bereitet aus einem Brei aus Bleioxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Unter Ammoniakentwickelung bildet sich langsam schwefelsaures Blei, welches durch Hypochloride oder besser durch Elektrolyse in homogenes Bleisuperoxyd übergeführt wird. Letzterer Process dauert für gewöhnlich mehrere Stunden, es ist Fitz-Gerald gelungen, denselben zu beschleunigen. Da kein Bleikern vorhanden ist, können auch keine lokalen elektromotorischen Kräfte innerhalb der Platte, wovon weiter unten die Rede sein wird, auftreten, und daher ist die Platte beständiger; sie soll gut leiten und ist erheblich leichter als gewöhnliche Akkumulatorenplatten. Das specifische Gewicht des Lithanod ist 7,5 bis 7,9. Die Herstellung der Platten und das Formiren der Elemente geschieht jetzt so, dass die in Metallformen gebettete Masse unter starkem hydraulischen Druck zu Platten gepresst wird, dann langsam getrocknet wird, um darauf in einer Magnesiumsulfatlösung durch einen recht schwachen Strom in circa zwei Tagen formirt zu werden. Hierauf findet eine erneute schnelle Trocknung statt, und die Platten sind fertig. Zur Stromzuleitung werden jetzt statt der früheren Platinstücke vergoldete Bleistreifen angewendet. Es werden diese Akkumulatoren von der Lithanod and General Electric Company fabricirt, und giebt die Fabrik die Kapazität einer solchen Batterie für 1 kg Blei zu 14 671 kgm oder 39,16 Wattstunden an bei einem Gewicht von 31,5 kg für

[18]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 431; 1887, p. 179 u. 410.

1 HP. Der Rahmen der Platten wird aus Celluloid hergestellt und die Platten in Glasgefässen aufgestellt[19]). Besonders ist dieser Akkumulator als Hochspannungs-Akkumulator in England viel gebraucht.

Das Lithanod wurde von Fitz-Gerald und Hough in Verbindung mit Blei im Jahre 1889 zu folgenden Plattenkonstruktionen empfohlen[20]): A) Nachdem man die Bleiplatte auf elektrolytischem Wege mit einer Superoxydschicht überzogen hat, presst man mit hydraulischem Druck eine Hülle von Lithanod darum. Nachdem diese Schicht erhärtet ist, bestreicht man sie mit einer völlig peroxydirten Schicht Lithanod und formirt die Platte dann als Anode in einem Bade von schwefelsaurer Magnesia. Man kann noch eine zweite Schicht Lithanod auftragen, indem man die Platte nochmals demselben Process unterwirft. — B) Man mischt elektrolytisch gewonnenes Superoxyd mit 85—90 % Lithanod, welches nicht von Ammoniak befreit ist, und verfährt sonst wie unter A. — C) Der Bleiträger ist eingeschlossen zwischen zwei völlig peroxydirte Lithanodplatten, der Zwischenraum wird mit der Mischung B, die mit Wasser angefeuchtet ist, völlig ausgefüllt, und dann wird wie bei A formirt.

Um das „Lithanod" porös zu machen[21]) wird folgendes Verfahren angewendet. Der aus Bleiglätte und Ammoniaksulfat bestehenden Füllmasse wird Magnesiumsulfat beigemischt. Dann werden die Platten trocken gepresst, zwischen nasse Filzlappen gelegt, dadurch wird, während die Glätte und das Ammoniaksulfat sich zu Lithanod verhärten, das Magnesiumsulfat ausgelaugt.

149. Um hohe Oxydationsfähigkeit der Platten zu erzielen, wendet Heyl[22]) eine Legirung aus Chromblei oder Wolframblei an. Diese Legirung wird so hergestellt, dass ein Schmelztiegel abwechselnd gefüllt wird mit einer Mischung von pulverisirter, mit Theer gefeuchteter Kohle und einem Chromat resp. Woframat, über diese wird eine Schicht geschmolzenes Blei geschüttet, und wieder eine Schicht der Mischung darüber gepackt und so fort. Erhitzt man den Tiegel nun bis zur Weissgluth,

---

[19]) Elektr. Zeitschr. 1892, p. 452.
[20]) Lum. électr. 1890, Nr. 52.
[21]) Engl. Patent 1893, Nr. 4691.
[22]) D. R. P. Nr. 49209 u. 66666.

so verbindet sich das flüssige Blei mit dem von der Kohle reducirten Chrom resp. Wolfram.

Inzwischen wird das Heyl'sche Patent von der Firma Zinnemann & Co. in Berlin fabrikmässig verwerthet. Eine Gitterplatte ist so hergestellt (s. Fig. 60), dass in der Platte horizontale nicht mit Masse ausgefüllte Zwischenräume bleiben, wodurch

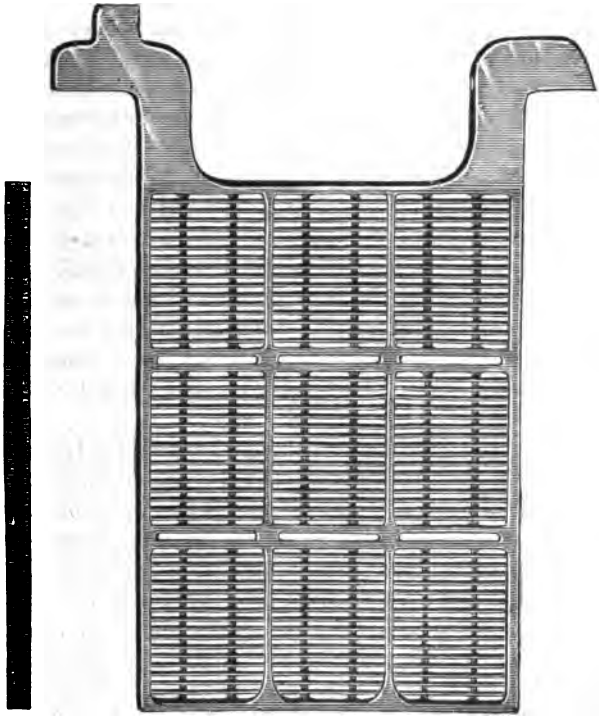


Fig. 60.

die Platte in 3 Hauptabschnitte zerlegt wird. Jeder dieser Abschnitte wird durch stärkere vertikale Leisten in 3 kleinere Felder getheilt. Diese sind durch 16 horizontal verlaufende flachrhombische Gitterstäbe, deren Querschnitt sich nach aussen verjüngt, getheilt und werden mit der Füllmasse gleichmässig beladen. Die frei bleibenden horizontalen Oeffnungen gestatten bessere Ausdehnung, so dass ein Krümmen und Biegen bei stärkerer Beanspruchung vermieden wird. Für stationären Betrieb liefert

die Firma Platten in 3 Typen von 44 A. St. Kapazität bis 1836 A. St. Besonders für transportable Zwecke (für Fahrzeuge, ärztliche Bedürfnisse etc.) hat die Fabrik die verschiedensten Typen zur Verfügung, von 200 A. St. Kapazität bis zu $1^1/_2$ A. St. und 20 kg Gesammtgewicht bis zu 0,6 kg. Für diese transportabeln Zellen bringt die Fabrik seit 1897 eine Trockenfüllung zur Anwendung, welche nach der Ladung erstarrt und das flüssige Elektrolyt vollständig ersetzen soll, ohne die Fehler der früheren Gelatinefüllungen zu besitzen, und die Kapazität nicht herabsetzt. Diese Trockenfüllung soll 300 Ladungen aushalten. Der Einbau der Platten in die Ebonitkästen erfolgt mit Gummidichtung, so dass die Platten gänzlich fest gestellt sind. Mit diesem Trocken-Akkumulator werden Sicherheitslampen von 3—15 stündiger Brenndauer hergestellt bei einem Gesammtgewicht von 0,85 kg—2,3 kg.

150. Als Füllmasse verwendet Kirkpatrick-Picard und Thame ein Gemisch von Mennige, Bleisulfid und Knochenasche. Nach Einfüllung in die Form werden die Platten mit Thierkohle bestreut und durch Wärme in schwammiges Blei verwandelt.

Hammacher[23]) stellt die Füllmasse aus einer Paste her, welche 90 Theile PbO, 9 Theile H_2O und 1 Gewichtstheil Phenol oder Kresol etc. enthält.

Poröse und doch widerstandsfähige Platten will Langhans[24]) auf folgende Weise herstellen. Die Elektrodensubstanz wird in einer durch flüchtigen Kohlenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder dergleichen gewonnenen Lösung von Kautschuk, Guttapercha oder Paraffin durch Zerreiben fein zertheilt. Nachdem die Platten geformt sind, lässt man die Lösemittel verdunsten.

Besonders widerstandsfähig ist der Akkumulator von A. Heil, welcher einer mit Bleipulver bedeckten Bleiplatte eine Braunstein-Kohle-Elektrode gegenüberstellt in einem chlorhaltigen, stickstofffreien Elektrolyten. Weder Kurzschluss noch lange Ruhepausen sollen dem Elemente schädlich sein, da keine Lokalaktion in demselben vorkommt.

Organische Verbindungen benutzt auch Krecke[25]). In seinem ersten Patente ist folgendes Verfahren angegeben: Gerbsäure wird in kaltem Wasser gelöst, 1% Albumin, Leim oder

---

[23]) Engl. Patent 1895, Nr. 9937.
[24]) D. R. P. Nr. 45136.
[25]) D. R. P. Nr. 89421 u. 89422.

Gelatine zugesetzt und mit dieser Flüssigkeit für die positive Platte Mennige, für die negative Glätte zu einer fast trockenen Paste geknetet. Bei 200° Cel. wird die Paste in dem Träger schnell getrocknet und sehr hart. Die Platten sind in 20 Stunden formirt. Die entstandene Verbindung ist unlöslich und gut leitend. Im zweiten Patente wird trockene Harnsäure mit trockenem Bleicarbonat gemischt, mit heissem Wasser geknetet und in die Träger eingebracht, dann in 100° getrocknet und formirt. Das harnsaure Blei ist ebenfalls unlöslich.

Um das Ansaugen des Elektrolyts durch die Platte zu erhöhen, setzt Müthel[26]) reinen oder platinirten Asbest der aktiven Masse zu. Wir bezweifeln den Erfolg.

Die Wirkung des Elektrolyts zu erhöhen ist das Bestreben Courmont's[27]), indem er die Lösung eines salpetersauren Alkalis anwendet, z. B. 10 Liter Wasser, 2 Liter Schwefelsäure und 500 g salpetersaures Natron.

Die Gaspolarisation beabsichtigt Pieper[28]) zu verwerthen, welcher die Kapazität dadurch erhöhen will, dass er dem Elektrolyt unter Druck die Zersetzungsgase einpumpt. Ein Entweichen dieser Gase wird durch Druck vermieden, so dass entweder die Gase in der Flüssigkeit oder in den Poren der Kohlen-Elektroden festgehalten werden. — Ebenfalls poröse graphitartige Kohle wendet Lauber[29]) als Elektroden an in Natron oder Kalilauge oder in koncentrirter Phosphorsäure oder in einer Lösung von Lithiumhydroxyd oder von Orthonitroanilin etc.

Marx will die elektrische Energie im Elektrolyten selbst aufspeichern[30]), indem er Eisen oder Eisensalze in Säuren durch den Strom zersetzt; die so erhaltene Flüssigkeit nennt er Elektrolin, und diese soll mit zwei Elektroden, Kohle und Eisen, vorzügliche Elemente abgeben. Sehr ähnlich ist das von Roberts beschriebene Element mit Kohle und Eisenplatte in Eisenchloridlösung. Die Platten sind durch Vulkanfiber getrennt[31]).

Hollingshead[32]) verwendet Braunstein und Gusseisen als

---

[26]) D. R. P. Nr. 46090.
[27]) D. R. P. Nr. 46241.
[28]) D. R. P. Nr. 46603.
[29]) D. R. P. Nr. 45162.
[30]) D. R. P. Nr. 55193.
[31]) Elektr. Zeitschr. 1892, p. 40.
[32]) D. R. P. Nr. 54740.

Elektroden in einer Lösung von doppeltchromsaurem oder übermangansaurem Kali resp. Cyankalium. Beim Laden wird der Braunstein reducirt und die Lösung wird basisch, dann entsteht der sekundäre Strom durch die Einwirkung des Eisenoxydes, welches sich auf der Eisenplatte niedergeschlagen hat. Dass diese Eisenoxyde aber beim Durchgange des Stromes magnetisch würden, wie der Erfinder behauptet, erscheint nicht recht plausibel.

Noch erwähnen wir den „Atlas"-Akkumulator, der in neuerer Zeit in England aufgetaucht ist, dessen „Masse"-Platten horizontal liegen und unter einander zu einem festen Block verbunden sind; die aktive Masse soll sehr porös sein und daher die Kapazität eine grosse.

Da Zacharias[33]) durch seine Beobachtungen an Akkumulatoren als Hauptursache für die Zerstörung die Gasentwicklung sowohl in dem aktiven Material, wie ganz besonders an der Grenze des aktiven Materials und der Träger-Masse erkannt hatte, untersuchte er diesen Einfluss in einer Reihe von Experimenten, welche seine Anschauung unterstützten. In Folge dessen kam er in Gemeinschaft mit Dannert zu folgender Konstruktion. Das Träger-Gerüst hat keine Querverbindung, sondern bildet eine Platte mit vertikalen Rippen; die Platte hat schräge Gasabzugsrillen, welche die ganze Platte von unten bis oben durchziehen. Auf diese Platte wird die aktive Masse, welche durch Zusatz von Chromgelatine gehärtet ist, so aufgetragen, dass die Gasabzugsrillen frei bleiben, auch die aktive Masse selbst ist mit einem Abzugskanalsystem für die entwickelten Gase versehen. Eine solche Platte „gast" freilich viel früher als die gewöhnlichen Platten, aber sie erträgt auch jede Ueberladung und weder tritt Werfen noch Ablösen der aktiven Masse ein. Zwei solche einseitig mit aktiver Masse belegte Platten lassen sich zu einer verbinden, indem man die Trägerseiten einander zukehrt, so dass ein für den Gasabzug freier Raum bleibt. Die Kapazität dieser Platten ist 65 Amp. St. per kg positiver Elektrode, oder da wohl die negative ebenso schwer ist als die positive, 32 A. St. pro Elektrodengewicht.

151. Zum Schluss sei es gestattet, noch auf die Idee hinzuweisen, die Thermoströme als sekundäre Ströme zu benutzen, wie sie sich in dem Patent der Aktiengesellschaft „Helios"[34]) findet,

[33]) Zeitschr. für Elektrochemie II, 1896, p. 499.
[34]) D. R. P. Nr. 51650.

obgleich das Verfahren nichts mit dem gewöhnlich bei Akkumulatoren angewandten chemischen Wirkungen gemein hat. Es wird eine Thermosäule mit nicht leitender Hülle umgeben, welche auch die Wärmestrahlung verhindert. Diese Hülle ist an einzelnen Stellen leicht abnehmbar. Das Thermoelement wird durch einen Strom erhitzt (Wechselstrom) und durch die Hülle auf der hohen Temperatur erhalten. Soll nun Strom erzeugt werden, so wird an einzelnen Stellen die Hülle abgenommen und hier durch den kalten Luftstrom eine kräftige Abkühlung erzielt. Dadurch entsteht ein Thermostrom, der so lange anhält, bis der ganze Apparat sich gleichmässig abgekühlt hat. — Ob damit ein nennenswerther Nutzeffekt erzielt werden kann, ist zur Zeit wohl noch zu bezweifeln. Von Waltenhofen[85]) macht darauf aufmerksam, dass die von ihm schon vor vielen Jahren beobachtete Erzeugung des sekundären Stromes durch das Peltier'sche Phänomen auch bei diesem Verfahren fördernd oder hemmend wirken wird, je nach der Richtung und Stärke des Ladestromes.

152. Ich lasse ein Verzeichniss derjenigen deutschen Patente folgen, welche sich auf Akkumulatoren beziehen. Es liegen der Tabelle lediglich die deutschen Reichspatente zu Grunde, da es mir nicht möglich war, von den übrigen Staaten annähernd zuverlässige und vollständige Angaben zu erhalten. Es ist auch eine solche Liste, z. B. der engl. Patente viel weniger instruktiv als die der deutschen, weil in England keine Vorprüfung stattfindet und daher noch erheblich häufiger als bei uns alte, vergilbte Ladenhüter mit der neuen Dekoration eines Patentes belebt werden. Wenn auch das Verzeichniss nicht auf absolute Vollständigkeit Anspruch machen kann, so glaube ich doch: es wird wenig hinzuzufügen bleiben. Die Tabelle enthält in Kolumne 1 die Patentnummer, 2 das Datum, von wann es läuft, 3 den Namen des Patenterhalters, 4 den dermaligen Wohnort desselben, 5 Bemerkungen über Dauer, Uebertragung und besondere Eigenthümlichkeiten des Patents. Wo in letzterer Rubrik nichts vermerkt ist, bezieht sich das Patent auf Herstellung des Akkumulators als Ganzes oder der Elektroden desselben.

---

[85]) Vgl. Elektr. Zeitschrift 1890, p. 555.

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeitsanfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
4929	8. März 1878	Muirhead	Westminster	ist nichts als ein Kondensator
6123	7. Mai 1878	Jablochkoff	Paris	erloschen
14043	30. Okt. 1879	Tommasi	„	„
16319	27. Apr. 1881	Société générale d'Electricité (Jablochkoff)	„	„
18738	17. Juli „	Société univers. d'Electricité (Tommasi)	„	„
19026	8. Febr. „	Camille Alfons Faure	„	„
19928	9. Dec. „	Volkmar	„	„
20523	1. März 1882	Swan	London	übertragen auf die El. Pow. St. Comp.
20637	24. Mai „	Fournier	Paris	Polplatten aus Metalloxyden, erloschen
20833	24. Juni „	Müller	Kohlscheid bei Aachen	erloschen
21168	11. Sept. 1881	de Kabath	Paris	„
21174	1. Jan. 1882	Boettcher	Leipzig	„
21304	21. Juni „	Cohné	London	„
21376	5. Juli „	Grout, Jonnes und Sennet	„	„
21454	21. Juni „	Schulze	Strassburg	„
21689	17. Febr. „	de Kabath	Paris	„
21690	11. März „	de Kabath	Paris	„
21957	22. Juni „	Aron	Berlin	Metallodium, erloschen
22198	4. Juli „	Pitkin	Clerkenwell (England)	erloschen
22263	25. April „	Somzée	Brüssel	„
22781	31. Jan. 1882	Somzée	Brüssel	
22816	3. Juni „	Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont	London	
23086	29. Okt „	Lorrain	Westminster	erloschen
23731	17. Sept. „	A. Caron	Paris	„
23817	7. Okt. „	A. Tribe	Denbigh Road	
23916	12. Jan. 1883	Boettcher (cf. 21174)	Leipzig	„
24451	25. Juli 1882	Haddan	London	„
24460	31. Dec. „	Watt	Liverpool	„
24466	17. Febr. 1883	de Kabath	Paris	Zugbeleuchtung
24582	25. Juli 1882	Haddan	London	
25155	19. Juli „	Sarney und Alprovidge (cf. 19026)	„	erloschen
25374	4. Aug. „	Liardet, Domithorne	Brockley, Lond.	„
25409	15. Juni 1883	Gümpel	London	„
25774	8. März „	Barnet	„	„

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
25902	23. Jan. 1883	Beemann, Taylor u. King	London	
26205	5. Juni „	Tomkins	New York	erloschen
26453	30. Aug. „	Tamine	Mons	„
26583	5. Sept. „	Fitz-Gerald	Brixton	„
26584	16. Sept. „	Monnier	Genf	„
26819	24. Okt. „	Zenger	Prag	„
27037	17. Juli „	Sellon	London	
27203	22. Juli „	Somzée	Brüssel	„
27206	9. Okt. „	Brush	Cleveland	„
27675	17. Aug. „	L. Epstein	London	
27871	7. Nov. „	Williams u. Howell	Llanelly	
27888	17. Juli „	Sellon (cf. 24451)	London	„
28156	8. März „	Barnett	„	„
28306	23. Sept. „	Basset	Paris	„
28742	14. Okt. „	Philippart	„	„
28759	16. Nov. „	Somzée	Brüssel	
28868	29. Febr. 1884	Kalischer	Berlin	„
29845	18. Sept. 1883	Hochhausen (cf. 27037)	New York	Schaltvorrichtung, erloschen
29924	1. Mai 1884	Epstein	London	üb. auf Siemens u. Halske
30029	19. Dec. 1883	Basset	Paris	erloschen
30041	12. Mai 1884	Electriciteits Maatschappyi (System de Khotinsky)	Rotterdam	
30052	9. April „	Pfeifer	Antwerpen	„
30216	12. Sept. 1883	Fitz-Gerald u. Jones	Brixton und London	„
30728	4. Juni 1884	Barrier, Tourvieille u. Legay	Devallois, Seine	„
32221	23. Dec. „	Kalischer (cf. 28868)	Berlin	„
32821	4. Febr. 1885	Boettcher	Leipzig	„
32987	5. Okt. 1884	Jones	Leeds, York (England)	erloschen
34092	1. Febr. 1885	The Primary Battery Comp. Lim.	London	„
34095	12. März „	Sellon	„	
34103	6. Mai „	Schönemann	München	„
34173	29. Juni 1884	Montaud	Paris	kombinirt primär und sekundär
34454	25. Febr. 1885	Bradley	Yonkers N. Y., U. S. A.	erloschen
34456	4. März „	Benjamin	New York	„
35194	17. Okt. „	Elieson	Leytonstone	„
35396	18. Juli „	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	
36401	31. Jan. 1886	Gardner	Brookline, Mass.	„

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
36907	15. Nov. 1885	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	erloschen
37012	8. Nov. „	Farbaky u. Schenek	Schemnitz, Ungarn	
37739	26. Jan. 1886	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	(cf. 30041)
37829	8. April „	C. v. Neumann	Riva am Gardasee	erloschen
38306	29. April „	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	
38383	11. Dec. 1885	Dun	Frankfurt a. M.	„
38657	1. Jan. 1886	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	(cf. 36907) erloschen
38908	5. Mai „	Bailly	Paris	„
39136	7. Jan. „	Reckenzaun	London	„
39318	10. Sept. „	Farbaky u. Schenek	Schemnitz, Ungarn	
39391	6. April „	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	
40039	10. Juli „	Sass u. Friedrich	Berlin	„
40628	26. Aug. „	Häfner u. Langhans	„	„
40771	8. Febr. 1887	Menges	Haag	
41838	22. März „	Meserole	New York	
41995	15. März „	Desmazures	Paris	
42146	12. Juni „	Upward u. Pridham	London	„
42562	10. Mai „	Ludlow	Cleveland	„
42615	2. Juni „	Huber	Hamburg	Umschalter, erloschen
43365	7. Aug. „	Elieson	Leytonstone, Engl.	„
43366	20. Aug. „	Menges (cf. 40771)	Haag	
44461	20. Nov. „	Huber	Hamburg	
45132	27. Aug. 1887	J. S. Sellon	Kent	
45136	17. Jan. 1888	R. Langhans	Berlin	„
45162	10. Aug. 1887	A. Lauber	Birsfelden bei Basel	erloschen
45992	20. März 1888	Ch. D. P. Gibson	New York	
46090	5. April „	M. Müthel	Berlin	„
46241	29. März „	Fr. Courmont	Paris	„
46242	1. April „	El. Pow. St. Com.	London	seitliche Aufhängung der + Platten
46603	23. Febr. „	H. Pieper	Lüttich	
47163	29. Aug. „	van Gestel	New York	erloschen
47972	8. Jan. 1889	Eckelt	Berlin	
48462	1. Mai 1888	H. Edmunds	London	Sicherheitsschalter
49209	17. Febr. 1889	G. E. Heyl	Charlottenburg	
49356	1. Febr. „	G. Philippart	Paris	

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
49423	4. Okt. 1888	A. Zierfuss	Leipzig	gallertartiges Elektrolyt
49613	16. Juni „	v. Orth u. Mehner	Berlin	auffrischbare Elemente
49635	4. Dec. „	Cuthbert Currie	Philadelphia	Ladungsanzeiger
49636	21. Dec. „	Pollak	Sanok (Oesterr.)	Walzwerk f. Bleielektroden
50056	9. Mai „	H. Edmunds	London	Schaltungsweise
50270	4. Jan. 1889	Clas u. Weyde	Kaschau	
50664	14. Juni „	G. E. Heyl	Charlottenburg	
50828	22. Sept. 1888	F. King	Fulham (Engl.)	Schaltung
50854	23. Aug. 1889	E. Reynier	Paris	
51031	25. Nov. 1888	E. Correns	Berlin	
51411	10. Apr. 1889	W. Main	Brooklyn	
51650	28. Juli „	Helios, Akt.-Ges.	Köln	thermoelektrische Sammler
52302	17. April „	C. Currie	Philadelphia	Ausschalter
52840	10. April „	W. Main	Brooklyn	
52853	13. Febr. „	E. Correns	Berlin	
52880	19. Juli „	G. Hagen	Köln	
52884	3. Sept. „	C. Currie	Philadelphia	automat. Laden
53199	26. März „	C. Currie	„	Schaltung
53258	10. April „	W. Main	Brooklyn	
53537	16. Nov. „	A. Föppl	Leipzig	Anschluss an Wechselstromleitung
53648	9. Okt. „	W. F. Smith	Philadelphia	Schaltung
53870	29. Juni „	J. Trumpy	Hagen	„
54064	7. Jan. 1890	P. H. Alexander	New York	„
54241	2. Okt. 1889	C. Currie	Philadelphia	negative Platten
54251	24. April 1890	Maschinenfabrik Oerlikon	Oerlikon bei Zürich	Zusatz zu Nr. 49423
54440	6. Juli 1889	A. Müller	Hagen	Schaltung
54740	25. Febr. 1890	W. Hollingshead S. H. Carney	Brouxville New York	
55193	19. Mai 1889	Fr. Marx	Berlin	
55712	28. Febr. 1890	Krieger	Königsberg	Schaltung
55782	9. Juli „	C. Currie	Philadelphia	Strassenbahn
56145	4. Febr. „	P. Grebel	Berlin	Schaltung
56171	25. Febr. „	Ch. J. Hartmann	Summit, N. J., U. S. A.	
56413	2. Juli „	D. Tommasi Ch. Theryc	Paris Marseille	
56504	30. März „	Allg. Elektricitäts-Gesellschaft	Berlin	„
56525	19. März „	M. M. Rotten	„	„
56827	15. Okt. „	C. Currie	Philadelphia	Gefässe
56909	17. Sept. 1889	Schuckert & Co.	Nürnberg	Schaltung
57053	2. März 1890	Soc. anon. p. l. travail élect. des mét.	Paris	

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
57085	7. Aug. 1890	A. Reckenzaun	London	
57188	27. März „	E. Boettcher	Leipzig	Verfahren zum Laden
57195	25. Nov. „	G. E. Hatsch	Cambridge U.S.A.	
57551	4. Juni „	C. Hering	Paris	
57760	10. Mai „	J. H. Holmes	Newcastle o. T.	Zugbeleuchtung
58108	13. Dec. „	Electricit. Maatsch. Syst. d. Khotinsky	Gelnhausen	
58280	29. Okt. „	Ch. Kenedy und H. Graswith	Philadelphia	
59096	13. Nov. „	Pollak	Paris	Grubenlampe
59188	30. Nov. „	Allg. Elektricitäts-Gesellschaft	Berlin	Einschalten von Sammlern in d. Ankerstrom-kreis von Kraft-maschinen
59192	4. März 1891	Dedreux	München	selbständ. Aus-schalter
59323	17. Mai 1890	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
59615	3. Dez. 1890	Rotten	Berlin	Schaltung
59731	16. Mai 1891	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
59966	18. Febr. „	K. F. Schœller u. R. H. A. Jahr	Opladen	
60740	25. Mai „	J. C. Leemann-Boller	Zollikon bei Zürich	
60742	25. Juni „	O. Vogel	Dresden	
60841	25. März „	J. u. L. Legay	Levallois-Porret	
60844	6. Mai „	G. A. Washburn	Cleveland, Ohio	
60845	20. Mai „	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
61055	9. Jan. „	Dr. H. Zerener	Berlin	
61620	19. April	E. A. G. Street u. L. A. W. Desruelles	Paris	Elektroden für primäre und se-kundäre Ele-mente
61656	16. Mai „	H. Tudor	Rosport	
61833	9. Nov. 1890	A. Zettler	München	Erregungsflüssig-keit
62229	24. Juli 1891	Schuckert & Co.	Nürnberg	Schaltung
62722	27. Apr. 1890	J. Trumpy	Hagen	Zellenschalter
62432	19. Juni 1891	Kummer	Dresden	Schaltung
62908	25. Feb. „	St. Ch. C. Currie	Philadelphia	
62998	12. Aug. „	J. Trumpy	Hagen	selbstthätiger Zellenschalter
63433	23. Okt. „	E. Correns	Berlin	Bleigitter
63617	15. Juli 1890	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
63879	5. Nov. 1891	Ipcar	Crajova, Rumänien	Batterieumschal-ter
63880	10. Nov. „	J. Wershoven	Neumühl, Rhein	Isolirung der Elektroden
63881	10. Nov. „	A. Zettler	München	

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
64112	11. Dec. 1891	A. v. d. Kerckhove	Brüssel	
61222	26. Nov. 1890	Ch. Pollak	Paris	selbstthätiger Einschalter
64248	6. Dez. 1891	H. Schurig	Offenbach	
64373	22. Nov. 1889	G. E. Heyl	Berlin	
65105	15. Nov. 1891	L. Epstein	London	Bleikästen
65652	24. März „	Soc. Suisse p. l. Const. d'Accumul. élect.	Marly-le-Grand (Schweiz)	Bleichrom u. Blei-wolfram-Akku-mulator
66345	29. Apr. 1892	Berndt & Co.	Rostock	
66662	10. Juni 1891	St. Ch. C. Currie	Philadelphia	
66666	24. Sept. „	G. E. Heyl	Berlin	
66684	28. Mai 1892	Gottfr. Hagen	Kalk b. Köln	Schaltung
66891	26. Jan. „	J. B. Entz u. Phillips	Bridgeport, Conn. U. S. A.	
67280	30. Jan. „	C. Pollak & Co.	Frankfurt a. M.	Aufhängen der Platten
67955	11. Dec. 1890	Siemens u. Halske	Berlin	Schaltung
68017	15. Mai 1892	J. Trumpy	Hagen	Schaltung
68873	28. Juli „	Raab u. Bastians	München	
68915	27. Okt. 1891	Waddel, Entz und Phillips	Bridgeport, Conn. U. S. A.	Isolirung
69151	16. Jan. 1892	Gebrüder Naglo	Berlin	Schaltung
69586	14. Febr. „	M. Hartung	„	
70032	18. Nov. 1891	C. Lütcke	„	
70195	18. Dec. 1892	Raab u. Bastians	München	
70278	25. Aug. „	O. Knöfler & Fr. Gebauer	Charlottenburg	
70431	6. Sept. „	A. Brandenburger	Hamburg	
70708	11. Jan. 1893	H. Lehmann	Halle a. S.	Chlorbarium u. Bariumsuperoxyd
71132	9. Febr. 1892	Ch. P. Elieson	London	Elektroden
71431	7. Okt. 1892	E. Correns & Cie.	Charlottenburg	feinvertheiltes Blei
71676	30. Okt. „	Fr. Kröber	„	
71679	14. Dec. 1892	E. Correns & Cie.	Charlottenburg	Zusatz zu 71431
71733	20. Sept. „	A. Müller	Hagen	Aufbau
71990	9. April 1893	Allgem. Elektricit.-Gesellsch.	Berlin	Sicherheitsvor-richtung
72055	16. Aug. 1892	E. P. Usher	Grafton, Mass.	Elastisch. Gefäss
72199	30. Mai 1893	H. Lehmann	Halle	Zusatz zu 70708
73020	4. Mai „	H. Drösse	Berlin	
73042	5. Jan. „	Fr. Grünwald	Berlin	Aktive Maste
73053	20. Aug. 1892	Liebenow	Haspe i. W.	Laden mit Wechselstrom
73055	20. Juli „	R. Th. E. Hensel	Dresden	
73219	20. Mai 1893	A. Zettler	München	Zusatz zu 63881
73518	18. Jan. „	H. H. Lloyd	Philadelphia	Aufbau
74068	14. April „	A. Lehmann	Berlin	Gitter
74157	27. Mai „	E. Correns & Cie.	Charlottenburg	Schaltung

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
74724	16. Aug. 1892	E. P. Usher	Grafton, Mass.	
74752	10. Sept. „	M. Hartung	Berlin	Gitter
74905	22. Nov. „	E. Correns & Cie.	Charlottenburg	Zusatz zu 71431
75143	24. Aug. 1893	E. Glatzel	Berlin	Zusatz zu 69603
75152	15. Apr. 1892	E. Freund u. L. Bristöl	London	transportable Zelle
75348	4. Nov. „	C. Pollak	Frankfurt a. M.	
75349	24. Nov. „	A. Oblasser u. Ch. Theryc	Paris	
75374	27. Juni 1893	J. Kratzenstein	Hamburg	
75555	12. April „	D. Scheinberger	Berlin	
76454	1. Febr. „	F. Knipp und L. Blume	Hagen	Zellenschalter
76683	30. Mai „	G. E. Heyl	Berlin	
76698	26. Okt. „	E. Franke	Berlin	
76704	25. Nov. „	H. Riquelle	St. Josse ten Noode, Belg.	
77159	15. Mai 1892	Siemens & Halske	Berlin	Schaltung
77492	21. Juli 1894	Gottfr. Hagen	Kalk b. Köln	Giessform für Gitter
78061	10. Jan. „	F. Taylor	Walthamstown, England	Bewegung der Lösung
78485	29. Mai „	C. Hampel	Leopoldshall	Giessform für Gitter
78865	20. Sept. 1892	W. A. Boese	Berlin	
78923	30. Juni 1894	C. Hampel	Leopoldshall	Zusatz zu 78485
79053	2. Nov. 1893	L. Lambotte	Brüssel	Gitter
79855	3. Apr. 1894	J. Wershoven	Neumühl a. Rh.	
80201	23. Mai „	H. Heinze	Berlin	Buttersäureester
80420	18. Aug. 1893	Hirschwald, Schäfer u. Heinemann	Berlin	
80527	31. Jan. 1894	R. J. Gülcher	Charlottenburg	
80717	6. Mai „	Kugel	Berlin	Stromzähler
81021	4. Okt. „	G. Hirschmann	Berlin	Plattenschaltung
81080	3. Jan. 1894	P. J. G. G. Darrieus	Paris	
81494	30. Sept. „	G. Platner	Witzenhausen a. d. Werra	Antimonsalze
81837	14. Juli 1893	A. J. Smith H. J. Wright	Kingston Chelsea	Engl.
82111	4. Okt. 1894	G. Hübner	Gernsbach	
82238	24. April „	G. R. Blot	Paris	Aktive Masse
82711	6. Okt. „	Vic. G. de Schrynmakers de Dormael	Brüssel	
82787	18. Juli „	Hirschwald, Schäfer u. Heinemann	Berlin	Zusatz zu 80420
82792	15. Sept. „			
82953	25. Mai „	Gebr. Rollason u. W. H. Fletcher	South Hampstead, Lond.	Schaltung
82956	28. Aug. „	Hess Stor. Bat. Comp.	Springfield, O.	
83858	6. Febr. 1895	G. Halub u. A. Duffek	Prag	
84186	28. Febr. „	B. Danziger	Mannheim	

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
84371	12. Juni 1895	P. Ribbe	Berlin	
84423	8. Juni 1894	C. Luckow	Köln-Deutz	
84810	14. März 1895	T. Dannert u. J. Zacharias	Berlin	Entgasung
84925	6. Juli „	J. Langelaan	Köln a. Rhein	
85053	19. Dec. 1893	W. A. Boese	Berlin	aktive Masse
85827	29. Jan. 1895	Timmis	London	
86211	28. Sept. 1894	Weise	Pössneck	
86237	31. Jan. „	M. Wuillot	Brüssel	
86260	9. Aug. 1895	Dannert u. Zacharias	Berlin	Einbau d. Platten
86301	19. Mai „	R. Nithack	Nordhausen	
86465	3. April „	W. A. B. Buckland	Grays Inn Road, England	Elektroden-rahmen
86595	11. Aug. „	Dannert u. Zacharias	Berlin	Zusatz zu 84810
86623	11. Juli „	Soc. Germ. Suisse de l'Accum. (Theryc-Oblasser)	Freiburg, Schweiz	Zusatz zu 75349
87040	23. Febr. „	C. A. Faure u. F. King	Paris u. London	
87152	3. Nov. „	Elektricitätswerke	Triberg	wirksame Masse mit Pflanzen-basen
88610	25. Okt. „	F. Dannert u. J. Zacharias	Berlin	Zusatz zu 84810
88649	8. Dec. „	Hopfelt	Hagen i. W.	Messvorrichtung f. d. E. M. K.
88722	26. Nov. „	Elektr. Gesellsch. Triberg	Triberg	Festigung der aktiven Masse
89421 } 89422 }	22. Febr. 1896	Hammacher	Berlin	
89512	10. Apr. 1895	Weise	Pössneck	
89515	8. März 1896	P. Ribbe	Berlin	
90092	13. Sept. 1895	Akkum.-Akt.-Ges.	Hagen i. W.	Schaltung
90198	20. Febr. 1896	H. W. Headland	Leyton, Engl.	Gitter
90354	8. Dec. 1895	H. Leitner	Berlin	Cylinderförmige Zellen
90446	18. Juni 1896	Lucas	Hagen i. W.	Formiren mit Ueberchlorsäure
90622	14. Nov. 1895	J. Hopkinson	London	selbstthätiger Zellenschalter
90641	19. April 1896	E. Commelin u. R. Viou	Paris	nach Art der Gasbatterien
90867	18. April 1895	C. L. R. E. Menges	Haag	Gitter u. Giess-form, Zusatz zu 40771
90868	24. Sept. „	W. Majert	Grünau b. Berl.	
91050	1. April 1896	J. Julien	Brüssel	2 Flüssigkeiten
91137	27. Mai „	Schneider	Triberg	
91848	23. Juli „	L. Hoepfner	Berlin	Zusatz zu 87430

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
91970	9. Mai 1896	T. Grünwald	Schöneberg-Berlin	Dreitheilige Platten
92276	19. Jan. „	T. Dannert u. J. Zacharias	Berlin	Entfernung des Bleisulfats
92328	11. Mai „	Mouterde, Chavant u. George	Lyon	
92438	13. Okt. „	F. Schneider	Triberg	Zusatz zu 91137
92564	14. Jan. „	Ch. Pollak	Frankfurt a. M.	Aluminium-Umformer
92671	10. Jan. „	C. Hagemann	Dortmund	Zellenschalter
92729	17. Okt. 1895	Linde	Berlin	
92885	21. Aug. 1896	A. Heil	Fränk. Crumbach	Braunstein-Kohle u. Chlor
93043	9. Sept. 1894	W. A. Boese	Berlin	Zusatz zu 78865
93574	24. Dec. 1896	Kernaul u. Hesse	Schlachtensee b. Berlin u. Fürth, Bayern	
93614	19. Juni „	Pollak	Frankfurt a. M.	Zusatz zu 92564
93984	20. Juni 1896	F. Pescetto	Turin	Giessverfahren
93985	14. Jan. 1897	J. Kernaul u. J. Hesse	Schlachtensee b. Berlin u. Fürth, Bayern	Giessform, Zusatz zu 93574
94004	8. Mai 1896	C. Pollak	Frankfurt a. M.	Giessverfahren
94138	13. Aug. „	Majert	Grünau b. Berl.	
94167	9. Jan. 1897	M. de Contades	Paris	Kasten mit Füllmasse
94654	11. Febr. 1896	Majert	Grünau b. Berl.	
94668	5. Juni „	G. Strömberg	Helsingfors	Vorrichtung zum Laden
94671	8. Nov. 1896	O. Behrend	Frankfurt a. M.	Laden mit Wechselstrom
95188	2. April 1897	Schneider	Triberg	
95269	4. Febr. „	W. Silberstein	Berlin	Holzkohlenschutz für die Platten
95661	15. Aug. 1896	Franke	Berlin	Maschine zum Füllen d. Platt.
96019	30. April „	Klüppel	Hagen i. W.	Pressverfahren f. Platten
96082	24. Juni 1897	Bomel u. Bisson Bergès & Co.	Paris	negative Elektrode
96428	16. Febr. „	Mouterde, Chavant u. George	Lyon	Zusatz zu 92329
96429	6. April „	Elektricitätsgesellschaft	Triberg	Gerüst für die Platten
96663	13. Dec. 1896	J. Vaughan-Sherrin	London	
96665	10. März 1897	R. Fabian	Berlin	
96714	25. Dec. 1896	Elektr. Gesellsch. Triberg	Triberg	Fahrzeuge mit Akkumulatoren
96721	29. Juni 1897	G. J. Erlacher u. Besso	Winterthur	Doppelzellenschalter

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
96722	17. Juli 1897	Elektr. A.-G. Schuckert	Nürnberg	Zusatz zu 80563
96972	15. Dec. 1896	C. W. Kayser & Co.	Berlin	Schaltung
97104	27. Juli 1897	A. Heil	Fränk. Crumbach	Bleigitter
97243	14. Mai „	F. Dannert	Berlin	Blei-Zink
97283	14. Juli „	Dr. E. Marckwald	Berlin	Gefäss aus Geweben mit Celluloid
97316	29. Sept. „	E. Hauswald	Frankfurt a. M.	selbstthät. Ladungskontrolle
97454	2. Juli „	Bary, Swiatsky, Wittstein	St. Petersburg	

III.

Wissenschaftliche Untersuchungen über die Akkumulatoren.

A. Allgemeines.

a) Die Theorie der Stromerzeugung im Akkumulator.

153. Es ist naturgemäss, dass jeder Patentinhaber seinen Akkumulator für den besten hält. Es kann daher nicht erwartet werden, dass die Angaben der Fabriken diejenige Objektivität besitzen, welche für wissenschaftliche Untersuchungen beansprucht werden muss. Wir sind daher schon bei den in vorigem Kapitel angegebenen Zahlen zurückhaltend gewesen. Es ist ja eine bequeme Sache, aus den Preisverzeichnissen und Broschüren der Fabriken die Tabellen über die einzelnen Typen abzudrucken, sie stehen jedem Interessenten ja ohnehin zur Verfügung. Auch beim Verzicht auf dieses Material bleibt eine Fülle wissenschaftlicher Untersuchungen übrig, welche wenigstens nicht durch materielle Interessen für oder wider die einzelnen Formen voreingenommen waren.

Neben den eigenen Arbeiten Planté's verdienen zunächst die Untersuchungen Gladstone's und Tribe's[1]) genannt zu werden, welche sich auf den chemischen Vorgang im Akkumulator beziehen. Die Autoren knüpfen an Erscheinungen an, welche

[1]) Elektrotechn. Zeitschrift 1882, p. 332, und: Die chemische Theorie der sekundären Batterien nach Planté und Faure von Gladstone und Tribe deutsch von Reichenbach. Wien 1884.

wir oben bereits (p. 7 u. 10) erwähnt haben, dass nämlich eine Zinkplatte allein nicht die Fähigkeit besitzt, Wasser zu zersetzen, dass aber, sobald sie mit schwammigem Kupfer bedeckt ist, eine Wasserzersetzung an der Platte beginnt, indem der Sauerstoff mit Zink Zinkoxyd bildet und Wasserstoff frei wird. Eine ganz analoge Zersetzung muss natürlich erfolgen, wenn eine Bleiplatte mit Bleisuperoxyd bedeckt ist. Die Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure wird hier nun die Erzeugung von Bleisulfat zur Folge haben, indem ein Theil des Superoxyds durch die Aufnahme von Schwefel zu Bleisulfat wird. Dieses ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität und wird daher, wenn es in einiger Dichte zwischen Metallplatte und Superoxydschicht liegt, hier die leitende Verbindung aufheben. Dass in der That diese Bildung von Sulfat stattfindet, zeigten Gladstone und Tribe sowohl an Planté'schen, wie Faure'schen Platten, indem entweder die Umwandlung des dunkelbraunen Superoxyds in weisses Sulfat direkt durch die Beobachtung konstatirt wurde oder durch Beobachtung der Abnahme der Stromstärke. Da nämlich die Umbildung des Superoxyds in Sulfat eine gleich grosse Verminderung der elektrischen Energie bedeutet, lässt sich aus letzterer die Grösse der ersteren bestimmen. Es ergiebt sich daraus, dass eine geladene Platte, in verdünnter Schwefelsäure stehend, allmählich ihre Energie durch diese „Lokalaktion" verliert, doch um so langsamer, je dichter und stärker die bereits gebildete Sulfatschicht ist. Obgleich das Sulfat ein sehr schwer lösliches Salz ist, zeigt sich doch, dass es durch elektrolytischen Wasserstoff reducirt und durch elektrolytischen Sauerstoff superoxydirt wird. Es ist also der Entladung nicht hinderlich, aber es hat besonders durch den bei seiner Bildung eintretenden Verfall der Platten eine sehr schädliche Wirkung auf den Akkumulator.

Der Vorgang des Ladens ist nach Gladstone und Tribe in der reinen Bleizelle, also dem unformirten Planté-Element, demnach folgender:

$$Pb \mid 2\,H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid PbO_2 \mid 2\,SO_3 \mid 2\,H_2 \mid Pb.$$

Das Anhydrit $2\,SO_3$ würde dann mit $2\,H_2O$ wieder $2\,H_2SO_4$ bilden. Sie glauben jedoch, dass sich eventuell auch fortgesetzt Bleisulfat bilden könne, welches in einem zweiten Stadium zerlegt werde; dann würde der chemische Vorgang dargestellt sein durch:

$$Pb \mid H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid SO_4Pb \mid H_2 \mid Pb.$$

Nachdem diese Bildung beendet, folgte eine zweite:

$$Pb \mid PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid PbO_2 \mid 2\,SO_3 \mid H_2 \mid Pb,$$

wo dann wieder das Anhydrit mit $2\,H_2O$ zu $2\,H_2SO_4$ würde. Hat sich nun die positive Platte mit einer Schicht Superoxyd bedeckt, so wird diese Wirkung aufhören, es würde daher nutzlos sein, mit der Ladung fortzufahren. Daher lässt Planté bei seinem Verfahren die Entladungen resp. Ruhepausen eintreten und bewirkt dadurch die Bildung des schwammigen Bleies, indem das reducirte Sulfat poröse Bleischichten zurücklässt. Auch bei Anwendung von Mennige findet die Bildung von Bleisulfat statt nach der Formel:

$$Pb_3O_4 + 2\,H_2SO_4 = PbO_2 + 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

Die weitere Umbildung des Sulfats in Superoxyd kann dann nach der Formel geschehen:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Damit 2 O vorhanden wäre, müssten aus der Flüssigkeit noch 2 Moleküle Wasser zersetzt werden; der dadurch frei werdende Wasserstoff würde an der negativen Platte die Mennige reduciren, allein nur halb so viel, wie auf der positiven aus dem Sulfat in PbO_2 übergeführt wird. Diese Erkenntniss hat zur Konstruktion von verschiedenen starken Platten für Anode und Kathode geführt, indem man die positive doppelt so dick mit Mennige belegte wie die negative.

Für die Entladung kommen nun zwei verschiedene Platten in Betracht. Die für den Entladungsstrom positive Platte war ursprünglich die negative Elektrode; sie besteht aus metallischem Blei, welches durch Okklusion Wasserstoff aufgenommen; die jetzt negative Platte war bei der Ladung die positive Elektrode und besteht aus Bleisuperoxyd. Aus ihren Versuchen leiten die beiden Engländer für den chemischen Vorgang bei der Entladung dieser Platten in verdünnter Schwefelsäure folgende Formel ab:

$$PbO_2 \mid 2\,H_2SO_4 \mid Pb = PbO \mid H_2O \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4,$$

so dass also zunächst auf der negativen Elektrode Bleisulfat sich bildet. Doch auch das Bleioxyd der positiven Elektrode geht durch die Anwesenheit der Schwefelsäure in Bleisulfat über nach der Formel:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Durch diesen Vorgang würden beide Platten mit Sulfat überzogen sein, und dementsprechend wäre das Element erschöpft. Bei einer Ruhepause wird nun auf der positiven Platte durch freiwillige Bildung von PbO_2 wieder elektromotorische Kraft erweckt: die Akkumulatoren „erholen sich". Doch kann es sich dabei nur um geringfügige Mengen PbO_2 handeln. Ist dagegen bei der Entladung das Elektrolyt reines Wasser, so stellen sich Gladstone und Tribe die Sache so vor, dass

$$PbO_2 \mid H_2O \mid H_2O \mid Pb = PbO \mid H_2O \mid PbH_2O_2$$

die Reaktion darstellt. Es ist daran wohl kaum zu denken, denn das reine Wasser wird nirgend eine chemische Reaktion einleiten, trotz aller gegentheiligen Versicherungen Tommasi's[2]). Inwieweit das H_2O an der Elektrolyse theilnimmt, ist eine bisher nicht endgültig erledigte Frage, doch ist die Möglichkeit der Hydratbildung nicht ausgeschlossen.

Bei einer neuen Ladung bildet sich nach Gladstone und Tribe auf der positiven Elektrode Oxyd, auf der negativen soll das Sulfat reducirt werden. Die Oxydation ist ja nach obiger Formel leicht einzusehen und allgemein anerkannt; gegen die Reduktion hatten sich aber Lodge und W. Thomson gewendet, doch glauben jene beiden Autoren diese Einwände widerlegt zu haben. Jedenfalls zeigte sich bei ihren Experimenten, dass die Reduktion nur sehr langsam vor sich geht im Vergleich zur Oxydation an der positiven Elektrode. In Bezug auf den Wasserstoff, dessen Okklusion in den Platten schon von Sinsteden hervorgehoben, sind Gladstone und Tribe der Meinung, dass er nur reducirend wirke, aber irgend welchen Antheil an der Erzeugung des Entladungsstromes nicht habe, ausser etwa in den ersten Minuten, nach welchen sich bei allen Akkumulatoren ein schnelles Abfallen der elektromotorischen Kraft von einem hohen Maximum auf ein lange Zeit ziemlich konstantes Maass zeigt. Diese erste überschüssige Kraft wird durch Gaspolarisation der negativen Elektrode zu erklären sein.

154. Diese Anschauungen sind durch Untersuchungen Aron's[3]), welcher in Deutschland wohl zuerst sich eingehend mit dem

---

[2]) Siehe den Streit zwischen Tommasi und Berthelot in Compt. rend. Bd. 94, 1882: Tommasi pp. 948, 1051, 1407, 1521, 1709; Berthelot p. 1537; Bd. 95, 1882: Tommasi pp. 81, 174, 189; Berthelot pp. 8, 11.

[3]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 58 u. 100.

Chemismus von Akkumulatoren beschäftigt hat, theils bestätigt und ergänzt, theils modificirt. Durch Feststellung des specifischen Gewichts der Säure während des Ladungs- und Entladungsprocesses zeigte sich, dass das specifische Gewicht während der Ladung stieg, während der Entladung fiel, und zwar waren die extremen Werthe 1,175 und 1,065. Hieraus geht hervor, dass bei der Entladung Schwefelsäure verbraucht wird; auch die Gewichtsbestimmung der Elektroden ergab während der Entladung eine Gewichtszunahme der Bleiplatten. Jedoch gelang es nicht auf diesem Wege nachzuweisen, dass die Gesammtmasse der verbrauchten Schwefelsäure zur Erzeugung schwefelsauren Bleies verwendet sei. Es ist jedoch dieser Auf- und Niedergang des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit so regelmässig, dass man das Ende der Ladung und Entladung sehr gut mit dem Aräometer bestimmen kann. Thatsächlich wird das Aräometer zu diesem Zwecke überall verwendet. Jedoch ist diese Verwendung nach Vorstehendem keine englische Erfindung, wie aus den Verhandlungen der Society of Telegraph Engineers gefolgert werden könnte[4]). Als Ursache jener quantitativen Ungenauigkeit giebt Aron das Eindringen der Flüssigkeit in die Platten und die langsame Ersetzung der hier zersetzten Flüssigkeit durch andere aus der freien Säure an.

155. Auch Kohlrausch und Heim[5]) untersuchten an Tudor-Zellen die Frage, ob man sich den chemischen Vorgang nach jenem einfachsten Schema denken dürfe, dass er sich darstelle für

1) die Ladung: a) an der positiven Platte:

$$PbSO_4 + 2\,H_2O + SO_4 = PbO_2 + 2\,H_2SO_4,$$

b) an der negativen Platte:

$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4,$$

2) die Entladung: a) an der positiven Platte:

$$PbO_2 + H_2SO_4 + H_2 = PbSO_4 + 2\,H_2O,$$

b) an der negativen Platte:

$$Pb + SO_4 = PbSO_4.$$

Danach verschwinden bei der Ladung zwei Moleküle Wasser, und zwei Moleküle Schwefelsäure entstehen. Nun enthielt jener Akkumulator 3350 cbcm 16,32procentige Schwefelsäure, so dass

---

[4]) cf. Elektr. Zeitschrift 1887, p. 179.

[5]) Elektr. Zeitschrift 1889, p. 327.

auf 3125 g Wasser 610 g Schwefelsäure entfielen. Dann verschwinden bei der Ladung durch 50 Ampère-Stunden 33,6 g H_2O und entstehen 183 g H_2SO_4, so dass nach der Ladung auf 3091 g H_2O nun 793 g H_2SO_4 kommen, d. h. die Lösung muss nun das specifische Gewicht 1,146 haben. Nach den Versuchsergebnissen hatte dieselbe das Gewicht 1,147. Auch könnte man die Richtigkeit dieser Ansicht dadurch prüfen, dass man die Volumenvergrösserung bestimmte. Die Bestimmung des specifischen Gewichts lässt zunächst jene Ansicht berechtigt erscheinen.

156. Gegen die Bildung des Bleisulfats bei der Entladung wendet sich Frankland[6]), welcher betont, dass das weisse Bleisulfat sehr schwer löslich und für die Platten selbst daher recht verderblich sei. Er will nun aus PbO und Schwefelsäure ein neues Sulfat $3\,SO_3\,5\,PbO$ oder aus Mennige (Pb_3O_4) ein Sulfat $S_2\,Pb_3\,O_{10}$ hergestellt haben und vermuthet daher eins dieser Sulfate auf den Platten. Dann wäre an der positiven Elektrode beim Laden folgender Vorgang anzunehmen:

$$Pb_5S_3O_{14} + 3\,H_2O + O_5 = 5\,PbO_2 + 3\,H_2SO_4$$

und an der negativen:

$$Pb_5S_3O_{14} + 5\,H_2 = 5\,Pb + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Beim Entladen entstände das gelbe Sulfat wieder, und zwar an der positiven Platte:

$$5\,PbO_2 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2 = Pb_5S_3O_{14} + 8\,H_2O$$

und an der negativen:

$$5\,Pb + 3\,H_2SO_4 + O_5 = Pb_5S_3O_{14} + 3\,H_2O.$$

Ist Mennige als aktives Material vorhanden, so soll beim Laden der Vorgang sich so abspielen, dass an der positiven Platte:

$$Pb_3S_2O_{10} + 2\,O_2 + 2\,H_2O = 3\,PbO_2 + 2\,H_2SO_4,$$

an der negativen:

$$Pb_3S_2O_{10} + 4\,H_2 = 3\,Pb + 2\,H_2SO_4 + 4\,H_2O$$

entsteht, während die Entladung sich in folgenden Formeln darstellt: an der positiven Platte:

$$3\,PbO_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2 = Pb_3S_2O_{10} + 4\,H_2O,$$

an der negativen:

$$3\,Pb + 2\,H_2SO_4 + 2\,O_2 = Pb_3S_2O_{10} + 2\,H_2O.$$

Abgesehen davon, dass diese letzten Formeln keinen geschlossenen Vorgang darstellen, an sich also unmöglich sind,

[6]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 34.

liegt hier die Voraussetzung zu Grunde, dass H_2O das Elektrolyt sei.

157. Gegen die Frankland'sche Darstellung wendet sich Ayrton[7]) auf Grund seiner Versuche an Platten der E. P. St. C. Zunächst hat derselbe den Niederschlag bei einer Entladungsgrenze von 1,6 Volt durch Robertson untersuchen lassen; dabei ergab sich, dass derselbe (ausser 1,96 % metallischem Blei, Antimon und Fremdkörper) enthielt 47,3 % PbO_2 + 50,74 % $PbSO_4$,

und zwar 40,95 % komb. Blei
6,25 „ „ Sauerstoff } = 47,3 % PbO_2

und 34,63 „ „ Pb
5,36 „ „ Schwefel
10,75 „ „ Sauerstoff } = 50,74 % $PbSO_4$.

Eine Verbindung $PbO_2 + PbSO_4$ enthält:
76,33 % Blei,
5,91 „ Schwefel,
17,76 „ Sauerstoff.

Der Niederschlag enthielt:
75,58 % Blei,
5,37 „ Schwefel,
18,05 „ Sauerstoff,

so dass demnach kein Zweifel zulässig erscheint an der wirklich vorhandenen Sulfatbildung $PbSO_4$. Die Frankland'schen Verbindungen $Pb_5S_3O_{14}$ und $Pb_3S_2O_{10}$ lassen sich mit dem Ergebniss der Analyse nicht vereinigen. Von dem Frankland'schen Sulfat $Pb_3S_2O_{10}$ haben Gladstone und Hibbert bereits nachgewiesen, dass es gar keine Verbindung ist, sondern eine Mischung aus Bleisuperoxyd und Bleisulfat, der Robertson'schen Formel entsprechend. Im Verfolg dieser Untersuchung haben Ayrton, Lamb und Smith[8]) auch während der Ladung und Entladung Proben von der Füllmasse der Platten entnommen, über deren Resultat Fig. 61 und 62 Aufschluss geben, indem A B C D, resp. A′ B′ C′ D′ die Zeitpunkte darstellen, an welchen die Probeentnahme stattfand. Den Procentgehalt an PbO_2 giebt die untere Kurve. Dabei hat sich das auch schon anderweit bekannte Verhalten der Platten in Bezug auf die Härte ergeben,

[7]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 520.
[8]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 66.

dass nämlich die positive Platte, zu Beginn der Ladung am oberen Theil ganz hart, unten weich, im Verlauf der Ladung ziemlich gleichmässig weich wird, während die negative, anfänglich weich, während der Ladung hart wird, und zwar ist der Wechsel für die oberen Theile der Platte grösser als für die unteren. Bei der Entladung ist der Process umgekehrt. Doch sind solche Ver-

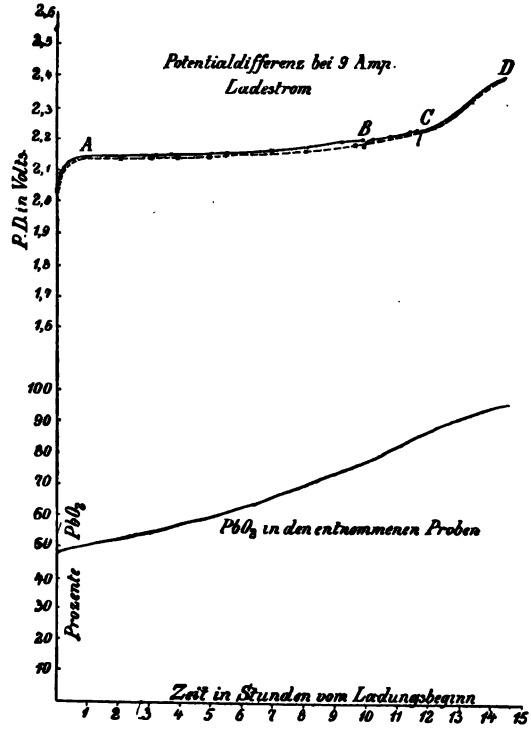


Fig. 61.

suche, bei denen die Füllmasse aus der Säure genommen wird, wegen der Reducirbarkeit an der Luft bedenklich.

Dass das Sulfat für die Platten wegen der schlechten Reducirbarkeit des $PbSO_4$ hinderlich ist, hat Barber-Starkey[9]) veranlasst, zu versuchen, die Sulfatschicht durch einen passenden

[9]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 17.

Zusatz zum Elektrolyt leichter auflösbar zu machen. Er findet, dass ein geringes Quantum Soda ausreicht, die den gewöhnlichen Ladeströmen widerstehende Sulfatschicht leicht löslich zu machen.

Der Vollständigkeit wegen sei auch der Versuche Drzewiecki's[10]) gedacht, welcher das Vorhandensein des Sulfats leugnet und statt dessen ein Gemenge oder eine Verbindung von

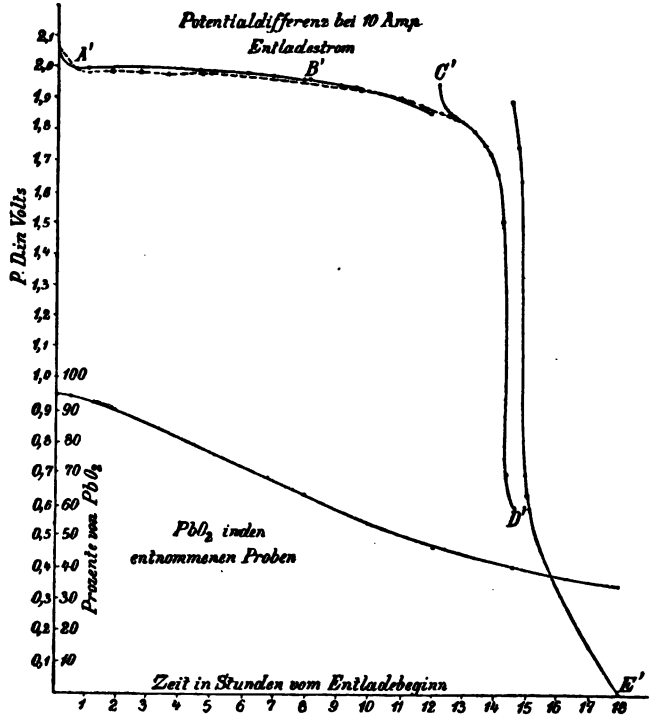


Fig. 62.

schwefelsaurem Blei und dithionsaurem Blei annimmt, ohne jedoch einen Nachweis dafür zu erbringen.

158. In Bezug auf die positive Platte ist Aron anderer Ansicht wie Gladstone und Tribe. Es bildet sich freilich auch bei ihm Bleisulfat, doch soll das auf sekundäre Weise ent-

[10]) Bullet. de la société intern. d'élect. 6, p. 415.

stehen, ohne dass es für den Process des Entladens von Bedeutung wäre. Ueberhaupt hält Aron die Existenz des Bleisuperoxyds beim Laden für nicht sicher nachgewiesen. Bleisuperoxyd sieht braun aus, die geladene positive Platte der Planté'schen Zelle aber blauschwarz. Ein derartiger Körper ist von Wernicke[11]) als ein Superoxydhydrat bei der Elektrolyse von alkalischen Flüssigkeiten zwischen Bleiplatten nachgewiesen. Wernicke schreibt die Formel dafür: $PbO_2 + H_2O$; Aron schlägt vor, dieselbe $PbO + H_2O_2$ zu schreiben, also den Körper als Verbindung von Bleioxyd und Wasserstoffsuperoxyd anzusehen. Bestärkt wird er in dieser Auffassung durch die Beobachtung, dass ein Element aus einer negativen Bleiplatte und einer durch Pinselanstrich mit reinem Bleisuperoxyd bedeckten Platte weder an Stärke, noch Konstanz auch nur annähernd dem Akkumulator gleichkommt. Ist die Aron'sche Anschauung richtig, dann würde das Wasserstoffsuperoxyd der für Ladung und Entladung wichtigste Bestandtheil des Akkumulators sein. Es käme noch hinzu, dass beim Laden von der positiven Platte Sauerstoff aufgenommen würde, der die erhöhte elektromotorische Kraft in den ersten Minuten der Entladung bedingen soll.

Wir sind jedoch der Meinung, dass die Aron'sche Schreibweise nicht die richtige ist. Denn wahrscheinlich ist Wasserstoffsuperoxyd überhaupt nicht ein direktes Elektrolyt[12]), sondern entsteht nur als sekundäres Produkt; es kann sich also nicht direkt durch den Strom zersetzen, und es müsste der Ladungs- und Entladungsprocess ein sehr viel komplicirterer werden, als er in den Worten Aron's: „so dass der eigentlich wirksame Körper das Wasserstoffsuperoxyd in jenem schwarzen Bleioxyd ist, welches sich in Wasser verwandelt beim Entladen und wieder zurückbildet beim Laden", ausgedrückt ist. Der eigentlich wirksame Körper muss unter allen Umständen ein Elektrolyt sein. Dagegen ist gegen Wernicke's Schreibweise, die übrigens genau das wiedergiebt, was schon Ritter gefunden hatte (siehe oben), vom Standpunkt der Theorie nichts einzuwenden. Für die Theorie der Akkumulatoren ist die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit; wir kommen später darauf zurück. Eine That-

[11]) Pogg. Annal. Bd. 139, p. 132; Bd. 141, p. 109.

[12]) Ich verweise für die zahlreiche Literatur über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds auf Wiedemann's Lehre von der Elektricität Bd. IV, 2, p. 1306. 1884.

sache scheint uns entschieden für die Wernicke'sche Auffassung zu sprechen, nämlich, dass eine mit dieser blauschwarzen Substanz überzogene Platte, an der Luft getrocknet, diese Färbung sehr bald verliert und braun wird, diese braune Masse ist aber nichts Anderes als Bleisuperoxyd. Wie diese Veränderung zu denken wäre für eine Substanz $PbO + H_2O_2$, ist nicht recht klar, es müsste denn eine „Lokalaktion" erfolgen, die im gewöhnlichen Zustande nicht erfolgt. Dass aber, wie Aron zeigt, diese schwarze Masse sehr viel wirksamer ist als die nach Faure'scher Manier hergestellte Bleisuperoxydplatte, kann nicht überraschen, da das Bleisuperoxydhydrat weich und der Zersetzung bis in grosse Tiefen hinein zugänglich ist, während die feste Platte das nicht ist. Bei Versuchen von Streintz und Neumann[13]) ergab sich für die E. M. K. des Hydrats, im Gegensatz zu Arons Resultaten, ein sehr viel geringerer Werth als für das Superoxyd. Diese Verschiedenheit erklärt sich wohl dadurch, das Streintz das Hydrat fest auf die Platte presst, während Aron mit dem weichen Ueberzuge, wie er bei der Zersetzung sich bildet, beobachtet, und daher bei seinen Versuchen nicht die E. M. K. des Hydrats allein bestimmt.

Ferner hat Strecker[14]) gezeigt, dass eine zweifellos von Hydrat freie Superoxydplatte der gewöhnlichen Akkumulator-Anode in Bezug auf E. M. K. nicht nachsteht. Auch Strecker hat die mit chemisch dargestelltem Superoxyd versehene Platte geradeso wirksam gefunden wie die Akkumulatorplatte, so dass Aron's Platten wohl ihre Unwirksamkeit anderen Umständen zu verdanken haben als dem Vorhandensein des Superoxyds.

Die weiteren Konsequenzen Aron's sind von dieser Meinungsverschiedenheit nicht berührt. Es ist klar, das Alles darauf ankommt, die Platten, d. h. das aktive Material, dem Elektrolyt so zugänglich wie möglich zu machen. Alle Hinderungsgründe gegen den freien Zutritt der Säure an die Platten sind daher zu beseitigen, in welcher Gestalt sie auch auftreten mögen, sei es als umhüllende Tuch-, Pergament- oder Thonschichten, oder sei es durch Einbringung einer Asbestschicht. Es wird diejenige Platte den grössten Nutzen gewähren, bei welcher die Flüssigkeit am tiefsten eindringen kann, die nach Aron's Ausdrucksweise

---

[13]) Wiedem. Annal. 14, p. 106. 1890.
[14]) Elektr. Zeitschrift 1891 p. 524.

die grösste Aufsaugungsfähigkeit besitzt. Dieser Forderung suchen die neueren Akkumulatoren sämmtlich zu genügen. Welche Konsequenzen sich wegen des Eindringens der Gase dabei für die Platten ergeben, zeigen die Versuche von Zacharias (s. § 150).

Die Verderblichkeit des entstehenden Bleisulfats für die Platten zeigt Aron an einer Faure-Zelle, deren positive Platte 1,255 kg und negative Platte 0,951 kg, deren Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,125 bei 14° C. 1,239 kg wog. Dieses Element wurde 6—8 Stunden durch einen konstanten Strom von 3—4 Ampère geladen und dann durch einen ebenso starken Strom entladen bis zu dem bekannten, schnellen Abfall der Stromstärke. Die Kapazität des Elementes wurde durch ein Kupfervoltameter gemessen. Beim Laden mag das Voltameter a g Kupfer ausscheiden, dem ist die eingeladene Elektricitätsmenge proportional; beim Entladen mögen im Voltameter b g ausgeschieden werden, dann ist der elektrische Nutzeffekt a/b. Es wurde das Element im Ganzen 14 mal geladen und entladen, doch folgte Letzteres nicht immer gleich der Ladung. Bei der zweiten Ladung betrug der Nutzeffekt noch 68,9 %, bei der siebenten 57,8 % und endlich bei der vierzehnten 20,4 %. Es zeigte sich nun, dass weder die Leitungsfähigkeit, noch die elektromotorische Kraft wesentlich gelitten hatte, und dass der Grund für das Unbrauchbarwerden der Zelle weniger auf der negativen als vielmehr auf der positiven Platte zu suchen sei, indem die negative Platte, mit einer neuen positiven verbunden, ein wirksames Element gab, dagegen die positive mit einer neuen negativen ganz unbrauchbar war. Bei Untersuchung der positiven Platte zeigte sich nun, dass die blauschwarze Masse ganz verschwunden war und eine sehr hellbraune Färbung auf der Platte vorherrschte. Diese Farbe rührt her von einer Beimischung von 8 Procent Bleisulfat.

Die Umbildung von Bleisulfat in Superoxyd zeigt sich nur in nächster Nähe der festen Zuleitungsplatte; in dem porösen blauschwarzen Ueberzuge findet eine derartige Rückbildung nicht statt. Aron glaubt daher, dass sich die einzelnen kleinen Theilchen dieser Masse mit einer schlechtleitenden Sulfatschicht überziehen und die Stromthätigkeit daher hier nicht zur Geltung komme, sondern nur an der Oberfläche der Zuleitungsplatte.

Beim Laden der Zelle soll nun auf der positiven Elektrode das $PbSO_4$ wieder in PbO_2 reducirt werden. Bedeckt $PbSO_4$ die äussere Oberfläche, so wird dieser Vorgang auch eintreten. Ist

dagegen das Bleisulfat tief eingedrungen, hat es sich speciell zwischen Paste und Trägerplatte gebildet, so wird beim Laden eine Umwandlung des Sulfats zunächst auf der Oberfläche der Platte eintreten, hier entsteht eine Schicht PbO_2; diese verhält sich dem durch die sekundäre Zersetzung des Wassers auftretenden O gegenüber als unangreifbare Elektrode, der Sauerstoff entweicht also an der Plattenwand. Dabei kann im Innern noch hinreichend $PbSO_4$ vorhanden bleiben. Entweicht Sauerstoff frei, so bedeutet das natürlich stets einen Arbeitsverlust, und man hat an dem sichtbaren Entweichen des Sauerstoffs daher ein sicheres Erkennungszeichen, dass die Ladung beendet ist. Wenn daher von verschiedenen Fabrikanten vorgeschrieben wird, dass man die Akkumulatoren häufig „überladen" müsse, d. h. nach beendeter Ladung noch eine Zeit lang Gas entwickeln lasse, so kann das nur auf Kosten des Nutzeffekts geschehen, und hat nur Sinn, wenn man hofft, eine etwa eingetretene schädliche Sulfatbildung zu beseitigen. Diese Beseitigung denkt man sich gewöhnlich so, dass die fortgesetzte Gasentwickelung schliesslich doch auch die harten blätterartigen Schichten und die im Innern vorhandenen Massen $PbSO_4$ in $PbO^2 + H^2SO_4$ zurückverwandelt. Nach meinen Erfahrungen wird das aber nur in sehr bescheidenem Maasse erreicht. Vielmehr wirken die Gasblasen an den Elektroden wesentlich mechanisch; sie reiben an der Fläche beim Entweichen, und je intensiver das Ueberladen eintritt, um so intensiver „kratzen" die Gasblasen die Oberflächenschicht ab. Dabei reissen sie freilich auch Sulfatblättchen ab, aber gleichzeitig thun sie dasselbe, und zwar in noch höherem Maasse mit der weichen aktiven Masse. Diese abgerissenen Substanzen bilden den Schlamm am Boden der Gefässe, und da derselbe etwa nur 8—10 Procent Sulfat enthält, scheint das Ueberladen mehr geeignet, die Platten zu zerstören, als zu verbessern. Es wirkt durch die Bildung starker Abfälle geradezu günstig für die Erzeugung von Kurzschlüssen und birgt daher eine grosse Gefahr für die Platten. Zur Beseitigung der Sulfatschicht scheint der Versuch Barber-Starkey's mit Soda sehr beachtenswerth, besonders aber das Verfahren von Zacharias mit Aetzbarytlösung.

159. Einen wesentlich anderen Standpunkt nahmen Streintz und Aulinger in einer früheren Abhandlung: „Ueber die galvanische Polarisation des Bleies" ein[15]). Indem sie aus ihren

[15]) Wiedem. Annal. Bd. 26, p. 178. 1886.

Versuchen schlossen: So wie die mit Superoxyd bedeckte Bleiplatte als die Trägerin der bedeutenden elektromotorischen Kraft, so ist die mit Wasserstoff versehene Platte als die Urheberin des Verfallesderselben anzusehen. Nicht die Desoxydation der Superoxydplatte, sondern die Oxydation der metallischen Platte bewirkt die Entladung des Paares; während also der bei der Depolarisation ausgeschiedene Wasserstoff nicht hinreicht, das gesammte Superoxyd der einen Platte zu reduciren, genügt der entwickelte Sauerstoff, um das Metall der andern Platte mit einer Schicht von Oxyd und wohl auch Superoxyd zu bedecken. — Der Wasserstoff scheint, nachdem er die gründliche Reinigung der Platten vollzogen, auch den Zweck zu erfüllen, den bei der Depolarisation sich bildenden Sauerstoff von dem Angriffe auf das Blei, solange als sein Vorrath reicht, abzuhalten. Diese Schlussfolgerung zogen die Autoren aus Versuchen mit kleinen Planté'schen Platten, welche mit überaus kleinem Widerstand in einer Zeit von ca. fünf Minuten entladen wurden, durch alternirenden Stromschluss und -Oeffnung, indem eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel mit einer Zinke diese periodischen Stromschlüsse erzeugte, während die andere Zinke die zu untersuchende Platte an das Elektrometer legte. So beobachteten die beiden Autoren stets bei offenem Element.

Gegen diese Anschauung hatten wir geltend gemacht[16]), dass sie über den Vorgang beim Entladen nichts aussage, da die Entladung viel zu schnell stattfinde, als dass der Sauerstoff an der positiven Elektrode überhaupt frei werde durch das Zerfallen des Superoxyds, und dass bei diesem Fortfallen der Thätigkeit der positiven Platte natürlich nur die mit Wasserstoff beladene Platte für die Depolarisation in Frage komme. Diese unsere Ansicht wird noch eine weitere Stütze bekommen, wenn man beachtet, dass immer bei offener Kette beobachtet ist, die negative Platte aber wegen der Okklusion des Wasserstoffs und der dadurch bedingten schwammigen Struktur eine oberflächliche Oxydation erheblich eher anzeigt als die positive (vergleiche auch die Untersuchung von Richarz p. 100).

Diese Bemerkungen veranlassten Herrn Streintz, mir die absurde Behauptung unterzuschieben[17]), dass er überhaupt keine

---

[16]) Hoppe, Akkumulatoren für Elektricität, 1. Aufl. 1888, p. 155.
[17]) Wiedem. Annal. Bd. 38, p. 345. 1889.

positive Platte in seinem Element gehabt habe. Andererseits aber veranlassten dieselben Bemerkungen Herrn Streintz, die Sache nochmals gründlicher zu untersuchen. Das Resultat dieser Arbeit lautet[18]): „Die sämmtlichen im Sekundärelement auftretenden Erscheinungen finden in dem Verhalten von Blei, dessen Sulfat und Superoxyd, ferner in den gasförmigen Ionen, Sauerstoff und Wasserstoff, ihre hinreichende Erklärung. Bei der Entladung wird die metallische Oberfläche der negativen Platte zunächst in Sulfat, dann zum Theil in Superoxyd umgesetzt, während das Superoxyd der positiven Platte oberflächlich in Sulfat übergeht; durch die Ladung hingegen wird das Sulfat an beiden Platten beseitigt, so dass nach Vollendung derselben die negative Platte aus Blei mit absorbirtem Wasserstoff, die positive aus reinem Superoxyd besteht." Freilich möchte Herr Streintz trotzdem auch die erste Ansicht aufrecht erhalten, dass der Wasserstoff der negativen Platte diese vor der Oxydation schütze, und erst sobald sich dort kein Wasserstoff mehr findet, eine Oxydation eintrete, die den Verfall der elektromotorischen Kraft bedinge. Nun aber zeigt seine eigene Beobachtung, dass sich auf der negativen Platte bei der Entladung Sulfat bildet, und wir fügen dem hinzu, dass diese Bildung alsbald eintritt und der Grad der Entladung mit der Sulfatbildung auf beiden Platten ziemlich gleichen Schritt hält. Auch zeigt diese spätere Untersuchung von Streintz, warum die Sulfatbildung auf der positiven Platte in den ersten Versuchen nicht in die Erscheinung trat. Er findet nämlich als Potentialdifferenz von PbO_2 gegen Zink 2,41 Volt; sobald er die Superoxydplatte mit einer mehrere Millimeter dicken Sulfatschicht bedeckt, zeigt das Elektrometer 2,40 Volt, d. h. die Säure ist durch das aufgetragene Sulfat hindurch in direktem Kontakt mit PbO_2, da $PbSO_4$ gegen Pb nur 1,14 Volt hat.

Nebenbei wollen wir bemerken, dass Streintz nicht die Priorität der Entdeckung der Wasserstoff-Okklusion seitens der Bleiplatte für sich beanspruchen kann. Das hat schon Sinsteden 1854 nachgewiesen, und Planté hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht. Ich selbst habe ausführlich diese Frage erörtert[19]) und bereits 1888 darauf hingewiesen, dass für die

---

[18]) Wiedem. Annal. Bd. 41, p. 110. 1890.

[19]) Hoppe, Akkumulatoren für Elektricität, I. Aufl. p. 86 etc.

ersten wenigen Minuten die Gaspolarisation die hohe Spannungsdifferenz erklärt. Bei normaler Entladung ist aber nach 5 bis 10 Minuten die Spannung auf den Betrag gefallen (ca. 1,9 V.), den sie stundenlang beibehält.

Im Uebrigen findet Streintz auch meine Ansicht über die Aron'sche Darstellung[20]) bestätigt. In zwei weiteren Arbeiten vervollständigt Streintz seine Untersuchungen über die Akkumulatoren. In einem Planté-Element will Streintz[21]) neben Superoxyd auch Superoxydhydrat bei der Ladung entstehen lassen, dieses äussere sich in einer elektromotorischen Gegenkraft, so dass die Spannung beim Laden durch diese Bildung sinkt und bei der Entladung vermehrt wird.

160. Zu einem von meiner Auffassung nicht verschiedenen Resultat gelangt auch Math. Cantor in einer längeren Untersuchung[22]), welche sich speciell mit der ursprünglichen Meinung des Herrn Streintz beschäftigt, dass der okkludirte Wasserstoff der Depolarisator sei. Er findet für die Ladung der negativen Platte: das in der Platte befindliche Bleioxyd wird in Sulfat verwandelt. Der elektrolytische Wasserstoff reducirt das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelsäure. Das frisch reducirte Blei zersetzt dagegen die Schwefelsäure unter Freimachung von Wasserstoff und Bildung von Sulfat. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen den beiden reciproken Processen ein stationärer Zustand eingetreten ist. Dagegen findet er, dass bei seinen Versuchen Wasserstoff nicht okkludirt sei. Im Allgemeinen wird man jedoch nach den in § 87 angegebenen Untersuchungen nicht umhin können, die Wahrscheinlichkeit der Okklusion zuzugeben.

Gegen die Gladstone-Tribe'sche Ansicht von dem Chemismus der Entladung, der sich kurz in der Formel:

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4 + Pb = 2\,PbSO_4 + 2H_2O$$

ausspricht, erklärt sich auch Fitz-Gerald[23]), da er keine Uebereinstimmung zwischen reducirtem Superoxyd und Sinken der elektromotorischen Kraft herstellen kann. Er glaubt vielmehr, dass sich die Entladung darstelle durch die Formel:

$$2\,PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = Pb_2O_3 + H_2O + H_2SO_4 + PbSO_4.$$

---

[20]) Hoppe, Akkumulatoren für Elektricität, I. Aufl. p. 151.
[21]) Wiedem. Annal. Bd. 46, p. 449. 1892.
[22]) Exner, Repert. Bd. 27. 1891, p. 353.
[23]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 179.

Danach soll also der Wasserstoff das Superoxyd zu Sesquioxyd reduciren.

S. Thompson fasst die verschiedenen Anschauungen zusammen, und will die Entscheidung durch Berechnung der thermochemischen Verhältnisse finden. Ohne Messung der E. M. K. für die einzelnen Fälle ist eine solche Berechnung aber werthlos. Ich sehe daher von einer Wiedergabe ab.

Der Vollständigkeit wegen bemerke ich, dass Salomons (l. c.) den chemischen Vorgang in folgende Tabelle zusammenfasst:

	Vor dem Laden	
Anode	Elektrolyt	Kathode
$PbSO_4$	$H_2SO_4 + H_2O$	PbO
	Nach dem Laden	
PbO_2	$H_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$	$H_2 + PbO$
	oder	
PbO_2	$H_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$	Pb

Dass diese Darstellung nicht den Verhältnissen entspricht, ist hinlänglich erörtert. Beim Entladen ist sicher auf beiden Platten Bleisulfat das schliessliche Resultat. Dringt dieses Bleisulfat bis in die tiefsten Schichten ein, und bildet es sich zwischen aktiver Masse und Träger, so wird beim schnellen Laden mit konstanter Stromstärke die Oxydation im Innern nicht erfolgen, wie ich schon gezeigt habe, und es wird viel Gas erzeugt, welches nutzlos entweicht. Eine bessere Ausnutzung der Energie hofft Picon auf folgende Weise zu erreichen.

Herr Picon schlägt vor[24]), dass man statt, wie es bisher üblich war, mit konstanter Stromstärke zu laden, lieber mit konstanter Spannungsdifferenz lade, so dass die Stromstärke allmählich sinkt, um schliesslich 0 zu werden. Es zeigt sich dabei, dass unter gleicher Aufwendung von Energie die Ladung erheblich schneller ausgeführt wird als bei konstantem Strom, indem eine Batterie, welche in 10 Stunden mit konstanter Stromstärke geladen wurde, bei Anwendung konstanter Spannung bereits nach 1 Stunde 50 % der Ladung, nach 2 Stunden 75 % nach 3 Stunden 80 % der Ladung aufgenommen hatte.

In einer eingehenden Arbeit beschäftigt sich H. Strecker[25]) mit der Chemie des Akkumulators. Er zeigt durch sorgfältige Untersuchung an Akkumulatorplatten von Correns und solchen

[24]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 120.
[25]) Elektr. Zeitschrift 1891, pp. 435, 513, 524.

des Tudor'schen Systems, sowie an besonders präparirten Platten, dass der Wasserstoff an der negativen Platte nicht durch Okklusion die Bildung des Sulfats beim Entladen hindere, sowie dass die positive Platte durch das Superoxyd wirksam sei und ebenfalls mit Sulfat bedeckt werde beim Entladen. Aus den Versuchen über die Ursache des Abfalls der E. M. K. will Strecker das Resultat ableiten, dass die positive noch intakt ist, während die negative schon entladen ist. Es widerspricht dies dem Resultat Aron's, dass eine negative Platte, nachdem der Abfall der E. M. K. eingetreten, mit einer neuen positiven Platte verbunden wieder ein wirksames Element giebt. Strecker hat aber seine positiven Platten nicht direkt untersucht, sondern erst nachdem die Platte eine so lange Zeit in der Säure bei Seite gesetzt war, bis die negative Platte von Neuem geladen war. Man kann also annehmen, dass auch die positive Platte in der Ruhepause sich erholt hätte, was ja bekanntlich nach wenigen Minuten einzutreten pflegt. Schliesslich gelangt Strecker zu dem Resultat, dass an der Kathode beim Entladen Bleioxyd gebildet wird, welches sich mit der Schwefelsäure zu Bleisulfat verbindet, an der Anode das Bleisuperoxyd sich zu Bleioxyd reducirt und dieses ebenfalls Sulfat bildet. Bei der Ladung wird das Sulfat an der Anode zu Bleisuperoxyd oxydirt und an der Kathode reducirt zu metallischem Blei.

In Formeln drückt sich der Vorgang dann so aus:

Ladung

Anode $PbO\,SO_3 + O = PbO_2 + SO_3$

Kathode $PbO\,SO_3 + H_2 = Pb + SO_3 + H_2O$

Entladung

I. $PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O$ II. $PbO + SO_3 = PbSO_4$

I. $Pb + O = PbO$ II. $PbO + SO_3 = PbSO_4$

Hiergegen wird man mit Recht einwenden, das danach Wasser das Elektrolyt sein müsste; ebenso ist die Voraussetzung von SO_3 hinfällig, die Strecker'sche Schreibweise ist daher nicht zulässig, man kann nur Folgendes dafür setzen:

Ladung

Anode $PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4$

Kathode $PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4$

Entladung

$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,H_2O$

$Pb + SO_4 = PbSO_4.$

Dann ist H_2SO_4 das Elektrolyt, und gleichzeitig erfährt man den Vorgang, wie er durch die Einwirkung der Ionen gebildet wird.

161. Diesen älteren Theorieen trat Darrieus[26]) auf Grund der Berthelot'schen Untersuchungen über Elektrolyse der Schwefelsäure gegenüber, wonach bei derselben sich 3 Körper bilden können: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure (s. § 82). Er untersucht daher zunächst die positive Elektrode auf diese 3 Körper nach der Ladung und will das Vorhandensein der Ueberschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) nachgewiesen haben, so dass die geladene positive Platte PbO_2 mit Ueberschwefelsäure enthält, während die negative Platte reines Blei in Schwammform darstellt, das etwas Wasserstoff okkludirt enthält und mit verdünnter Schwefelsäure getränkt ist. Nach der Entladung wird das Bleisulfat bestimmt durch Kochen in Soda und durch Chlorbarium Zusatz. Bei der positiven Platte zeigt sich, dass die Reduktion des Bleisuperoxyds genau den entnommenen Ampèrestunden entspricht, nicht aber die Menge des erzeugten Sulfats, welche vielmehr stets sehr viel geringer ausfiel. Für die negative Platte sind dagegen die Sulfatmengen der Stromentnahme proportional. Dieses Bleisulfat soll sich nun sekundär gebildet haben, indem eine Entladung in Lösung von Natriumsulfat, statt in Schwefelsäure, in Bezug auf die Stromlieferung ganz normal verlaufend, an der negativen Platte neben Schwammblei vor Allem Suboxyd liefert. Dieses Pb_2O ist nun aber in verdünnter Schwefelsäure unbeständig und zerfällt in Bleisulfat und Blei, demnach soll auch im Akkumulator zunächst Pb_2O direkt gebildet werden, was dann sofort in $PbSO_4$ und Pb sekundär zersetzt werden soll. Die positive Platte dagegen soll PbO_2 in PbO reduciren (eventuell in anderweitige Oxyde), und dies soll dann sekundär zum Theil in Sulfat übergeführt werden. In der Ladung hat die Ueberschwefelsäure an der positiven Platte die Ueberführung der Bleioxyde resp. des Sulfats in Superoxyd zu leisten, an der negativen wird das Sulfat zu Blei reducirt und ein Theil des H okkludirt.

Als besonderer Verfechter dieser Theorie tritt Schoop[27]) auf, welcher dem Bleischwamme nicht in dem Sinne, wie es die

---

[26]) Bullet. d. l. Soc. int. des Elect. 1892, p. 205.

[27]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. I. 1894, p. 293; ib. II. p. 273; die Sekundärelemente II. 1895.

sehr vergrösserte Oberfläche von selbst ergiebt, sondern in einem specifischen Sinne eine besondere Aktivität zuschreibt, er vermuthet einen „dissociirten" Zustand! Es hängt die Haltbarkeit der Darrieus'schen Theorie vor Allem von dem Nachweis der Ueberschwefelsäure ab.

162. Gegen die Ueberschwefelsäure als wesentliches Ion sprechen sich Elbs und Schönherr[28]) aus. Sie untersuchen die Zersetzung der Schwefelsäure, indem sie eine Platinanode wählen und zur Vermeidung von Verlusten durch Reduktion an der Kathode die Elektroden durch eine Membran trennen. Mit einer sinnreichen Methode bestimmen sie die erzeugten Mengen Ueberschwefelsäure. Sie bestätigen zunächst das Berthelot'sche Resultat, dass die Bildung von Ueberschwefelsäure in sehr verdünnter Lösung nur spurenweise auftritt, bei spec. Gewicht 1,35—1,5 ein Maximum hat und dann wieder abnimmt. Darrieus beobachtete mit Säure von 1,3 spec. Gewicht, also in der Nähe dieses Maximums. Es ergab sich nun eine Abhängigkeit von der Stromdichte. Bei 0,28 A. pr. cm^2 fanden sie 24 % der zur aufgewendeten Elektricitätsmenge gehörigen Ueberschwefelsäure, wenn die Lösung 1,3 spec. Gewicht hatte, bei 0,13 A. Stromdichte war die Ueberschwefelsäure quantitativ gar nicht zu bestimmen. Beim spec. Gewicht 1,15 erhielten sie erst bei 1 A. Stromdichte pr. cm^2 7 %, für 0,5 A. Stromdichte war sie unbestimmbar. Nun werden Akkumulatoren in normalem Betriebe nie mit ähnlichen Stromdichten geladen, man kann sie aber mit 0,0005 Stromdichte normal laden. Das Platin hat keine katalytische Wirkung, ja wenn man Bleiplatten in eine mit Ueberschwefelsäure gefüllte Schwefelsäurelösung taucht, so überziehen sie sich schneller mit Bleisulfat als in reiner Schwefelsäurelösung, es bildet sich aber kein Superoxyd. Im Gegentheil wandelt sich eine Superoxydplatte in jener Lösung mit Ueberschwefelsäure in Bleisulfat. Die Ueberschwefelsäure kann also an der Elektrolyse nur in geringer Menge Theil haben, ja sie wird, statt die Ladung zu befördern, eben wegen der Bildung von Bleisulfat, zur Vernichtung der Platte beitragen. In grosser Verdünnung zerfällt die Schwefelsäure vielmehr in $(H)(H)(SO_4)$ Ionen, bei stärkerer Koncentration tritt mehr und mehr der Zerfall in $(H)(HSO_4)$ auf, und

---

[28]) Zeitschr. f. Elektrochem. I. 1895. p. 417, 473; ib. II. p. 245, 471.

in der Elektrolyse binden sich bei Abgabe ihrer elektrischen Ladungen $2(HSO_4)$ Ionen zu $H_2S_2O_8$.

Elbs selbst fasst den Vorgang des Entladens und Ladens in folgender Weise zusammen[29]):

a) Bei der Entladung: An der negativen Platte: Angriff der verdünnten Schwefelsäure auf den Bleischwamm und Wanderung des verfügbaren Wasserstoffs zur positiven Platte. In Formel:

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2(H).$$

An der positiven Platte: Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser durch das Bleisuperoxyd und Verwandlung des entstandenen Bleioxyds in schwefelsaures Blei. In Formel:

$$PbO_2 + 2(H) = PbO + H_2O\,;\ PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

b) Bei der Ladung: Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure durch den Ladestrom. In Formel: $H_2SO_4 = 2(H) + SO_4$. An der positiven Platte: Oxydation des schwefelsauren Bleies zu Bleisuperoxyd. In Formel:

$$PbSO_4 + (SO_4) + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

An der negativen Platte: Reduktion des schwefelsauren Bleies zu schwammigem Blei. In Formel:

$$PbSO_4 + 2\,(H) = Pb + H_2SO_4.$$

Es unterscheidet sich also diese Elbs'sche Theorie von dem, wie ich es bereits 1888 dargestellt hatte durch den Entladungsvorgang an der Anode, wo Elbs erst PbO_2 zu PbO reducirt und dann erst $PbSO_4$ entstehen lässt.

In seinem Vortrage auf der III. Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft 1896 hat Elbs[30]) dann unter Annahme der von Le Blanc (s. unten) zuerst angenommenen vierwerthigen Blei-Ionen die Erzeugung des Superoxyds bei der Ladung in folgender Form ausgesprochen:

$$PbSO_4 + (\overline{SO_4}) = Pb(SO_4)_2\,;\ Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Hierzu bemerkt Nernst, dass mit dieser freiwilligen Zersetzung des Tetrasulfats ein Verlust von Energie verbunden ist. Dies ist natürlich kein Einwand gegen die Gültigkeit, da ein solcher Energieverlust stets eintritt.

163. Diese Le Blank'sche Theorie[31]) setzt an der Anode vierwerthige Blei-Ionen voraus. Le Blanc hat zur Erklärung des

[29]) Die Akkumulatoren von Dr. K. Elbs. Leipzig 1896. p. 12.
[30]) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 1896, p. 70.
[31]) Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1896, p. 222.

Leclanché-Elementes vierwerthige Mangan-Ionen angenommen, ebenso verfährt er bei den Akkumulatoren. Es bestehen an der Anode vierwerthige $\overset{++++}{Pb}$ Ionen, welche die Hälfte ihrer Ladung an die Elektrode abgeben und zweiwerthig mit den in der Lösung vorhandenen $\bar{S}\bar{O}_4$ Ionen, da Bleisulfat schwer löslich ist, d. h. das Produkt der Koncentrationen der $\overset{++}{Pb}$ und $\bar{S}\bar{O}_4$ Ionen einen kleinen Werth hat, zu Bleisulfat zusammentreten. An der negativen Elektrode geht metallisches Blei in zweiwerthige Ionen über, ohne erheblichen Potentialsprung, und diese $\overset{++}{Pb}$ bilden ebenfalls mit $\bar{S}\bar{O}_4$ Bleisulfat. Durch die Bildung des Bleisulfats wird die Koncentration der Lösung mit vier- und zweiwerthigen Blei-Ionen geringer, sie wird ersetzt durch das vorhandene PbO_2, welches in Lösung geht, die sich dabei neubildenden $\bar{O}\bar{H}$ Ionen treten mit $\overset{+}{H}$ Ionen der Schwefelsäure zu H_2O zusammen. Es findet also eine stetige Abnahme der $\overset{+}{H}$ und $\bar{S}\bar{O}_4$ Ionen statt. Sobald nun alles PbO_2 verbraucht ist, muss die elektromotorische Kraft schnell abfallen.

Der Process des Ladens ist folgender: An beiden Elektroden ist Bleisulfat, folglich auch zweiwerthige Blei-Ionen, diese gehen an der Anode in vierwerthige über, an der Kathode zu metallischem Blei. Die verbrauchten $\overset{++}{Pb}$ werden aus dem $PbSO_4$ nachgeliefert. Sobald die Lösung mit vierwerthigen Pb und mit den vorhandenen $\bar{O}\bar{H}$ Ionen so weit gesättigt ist, wie es dem PbO_2, resp. dem Hydrat entspricht, so bildet sich PbO_2, resp. das Hydrat an der Elektrode. Sind keine $\overset{++}{Pb}$ mehr vorhanden, so ist die Ladung beendet, es treten an der Anode $\bar{O}\bar{H}$ Ionen, an der Kathode $\overset{++}{H}$ Ionen auf.

Es erscheint zunächst die Annahme vierwerthiger Blei-Ionen etwas willkürlich, aber es ist für die Beurtheilung dieser Frage von Wichtigkeit das Verhalten des Mangansuperoxyds; bei diesem ist nämlich eine Untersuchung wegen der grösseren Beständigkeit eher möglich, als beim PbO_2 in Schwefelsäure. Bei diesem hat Tower[82]) nachgewiesen, dass es in 1 Mangan- und 4 Hydroxyl-

[82]) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 18, p. 17. 1895.

Ionen zerfalle, demnach müsste Mangan auch vierwerthig in Lösung gehen. Ebenso hat Elbs[33]) durch Untersuchung an essigsauren Salzen die Existenz von vierwerthigen Blei-Ionen auch in sauren Lösungen nachgewiesen. Das Hydroxyd eines solchen vierwerthigen Bleies ist eine sehr schwache Base, es wird in Folge dessen Hydrolyse eintreten. Das Tetrahydroxyd wird in der Lösung übersättigt sein in der Nähe der Anode und wird dann abgeschieden.

164. Eine wesentlich andere Theorie stellt Liebenow[34]) auf, da bei alkalischen Bleilösungen die Spaltung der $Pb(OK)_2$, $Pb(ONa)_2$ etc. zu Ionen in der Weise vor sich geht, dass $\dot{P}b\bar{O}_2$ als Anion und $2\overset{+}{K}$ oder $2\overset{+}{N}a$ etc. als Kation gebildet werden, glaubt Liebenow annehmen zu müssen, dass auch bei dem Vorhandensein von Bleisalzen in Schwefelsäurelösung solche PbO_2-Ionen vorhanden sind, indem dann an Stelle jener $2\overset{+}{K}$, resp. $2\overset{+}{N}a$ das zweiwerthige $\overset{+}{P}b$ als Kation zu setzen ist, so dass also auch Moleküle $Pb<^{O}_{O}>Pb$, also bleiigsaures Blei, möglich sind. Die Vorgänge im Bleiakkumulator wären also folgende: Beim Durchgang eines Ladestroms von geringer Intensität fallen zunächst $P\bar{b}\bar{O}_2$ und $\overset{++}{P}b$ aus, da hiermit die geringste Stromarbeit verbunden ist. Da diese aber nur in geringer Menge in Lösung sind, würde diese Ausfällung bald aufhören, wenn nicht das an den Elektroden vorhandene Bleisulfat fortgesetzt neue Moleküle an die Lösung abgäbe, welche sich dissociiren. Sobald auf diese Weise alles Bleisulfat verbraucht ist, so dass nun nur die Ionen der Säure zur Verfügung bleiben, wird der Ladestrom die Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen abscheiden. Bei der Entladung erfolgt die Rückbildung von selbst, sobald für Stromschluss gesorgt ist. Diese vollzieht sich also nach folgendem Schema:

$$\text{Anfangsstadium: } + \left| \underset{\rightarrow}{P\bar{b}\bar{O}_2} + 4\overset{+}{H} + 2\bar{S}\bar{O}_4 \cdots 2\overset{+}{H} + \underset{\leftarrow}{\bar{S}\bar{O}_4} + \overset{++}{P}b \right| -;$$

$$\text{Endstadium: } + \left| \begin{matrix} PbSO_4 \\ +2H_2O \end{matrix} + \underset{\rightarrow}{\bar{S}\bar{O}_4} \cdots 2\overset{+}{H} + PbSO_4 \right| -,$$

wobei die kleinen Pfeile die Wanderung der Ionen darstellen.

---

[33]) Zeitschr. f. Elektrochemie III. 1896, p. 70.
[34]) Zeitschr. f. Elektrochemie II. 1896, p. 420.

Es wird nöthig sein, über den Ersatz der PbO_2 Ionen in der Lösung noch Einiges hinzuzufügen. Es können $4\,H_2O$ und $2\,PbSO_4$ sich in folgender Form umsetzen:

$$(4\,H_2O + 2\,Pb\,SO_4) = (4\,\overline{HO} + 4\overset{+}{H} + 2\overset{++}{Pb} + 2\,\overline{\overline{SO_4}}) =$$

$$(PbO_2\,Pb + 2\,H_2O + 4\overset{+}{H} + 2\,\overline{\overline{SO_4}}) = (\overline{\overline{PbO_2}} + \overset{++}{Pb} + 2\,H_2O + 4\overset{+}{H} + 2\,\overline{\overline{SO_4}})$$

Während nun für die Leitfähigkeit der Lösung wesentlich die Ionen der Säure in Frage kommen, werden bei geringeren Stromdichten nur die Ionen abgeschieden, welche die geringste Arbeit erfordern, und das sind $\overline{\overline{PbO_2}}$, resp. Pb-Ionen.

Es musste nun alles darauf ankommen, die Existenz solcher PbO_2 Ionen wirklich nachzuweisen, um die an sich sehr einfache Theorie auch glaubhaft zu machen. Das that Liebenow[35]) durch Versuche mit PbO_2K_2 in wässeriger Lösung. Man kann PbO_2K_2 in Wasser als Lösung des Doppeloxyds $PbO + K_2O$ auffassen und die Spaltung in Ionen nach dem Schema:

$$Pb(OH)_2 + 2\,KOH = \overset{++}{Pb} + 2\overset{+}{K} + 4\,\overline{\overline{OH}}$$

darstellen, oder als Lösung des bleiigsauren Kalis mit den Ionen $Pb(OK)_2 = 2\overset{+}{K} + \overline{\overline{Pb\,O_2}}$. Hier lässt sich die Entscheidung treffen. Im ersten Falle müssen bei der Elektrolyse die $\overset{++}{Pb}$ Ionen mit den $\overset{+}{K}$ in der Richtung des positiven Stroms wandern, im zweiten wandert $\overline{\overline{Pb\,O_2}}$ gegen die Stromrichtung. Dies prüfte auf Veranlassung Strasser in einer Zelle mit Normalkalilauge, die mit Bleioxyd gesättigt war und bei welcher die Elektroden durch Membranen abgeschieden waren, so dass die Wanderung der Ionen nachweisbar wurde. Es zeigte sich bei allen Versuchen an der + Elektrode die Anhäufung des Bleies. Es muss also das Blei mit negativen Ionen dorthin gekommen sein, d. h. es existiren $\overline{\overline{PbO_2}}$-Ionen.

Dass dies zunächst nur in alkalischen Lösungen nachgewiesen ist und nicht auch in sauren, wie sie im Akkumulator vorhanden sind, veranlasst Elbs, sich dieser Theorie nicht anzuschliessen, sondern bei der Le Blanc's, unter Bezugnahme auf die Beobachtungen an den Acetaten, zu bleiben (l. c.).

Ausgehend von dem Verhalten organischer Bleisalze findet

---

[35]) Zeitschr. f. Elektrochemie II. 1896, p. 653.

auch Löb[36]), dass PbO_2 Ionen in den Lösungen vorhanden sein müssen, dass also die Vorgänge im Akkumulator sich im Wesentlichen so abspielen, wie Liebenow dargelegt hat. Löb betont ganz besonders die Doppelnatur des Bleisuperoxyds als Base und Säure, insofern es fähig ist, Wasserstoff-Ionen und Hydroxyl-Ionen zu bilden, daraus resultire die Fähigkeit der hydrolytischen Dissociation.

Zu dieser Streitfrage hat auch Förster[37]) das Wort ergriffen. Er weist zunächst nach, dass man die Löb'schen Versuche auch erklären kann durch Annahme von vierwerthigen Blei-Ionen. Aus allgemeinen Gesichtspunkten, der Vergleichung mit dem Verhalten von anderen Superoxyden etc., glaubt Förster sich gegen das Vorhandensein von PbO_2 Ionen aussprechen zu müssen. Uebrigens hatte Classen zur Erzeugung des Mangansuperoxyds auch die Existenz von $\overline{Mn}\overline{O_2}$ Ionen angenommen, und Liebenow[38]) will das Passivwerden des Eisens und Silbers in der Schmelze durch Auftreten mehr oder weniger löslicher, negativer, sauerstoffreicher Ionen an der Metallelektrode erklären, danach würde also das Vorhandensein von Ionen nach Art des $\overline{PbO_2}$ und $\overline{MnO_2}$ eine allgemeine Eigenschaft der Metalllösungen sein.

165. Wenn hierin nun auch noch nicht das letzte Wort gesprochen ist und eine allgemein anerkannte Theorie der chemischen Vorgänge im Akkumulator nicht vorhanden ist, so darf für den Techniker doch wenigstens das als durchaus feststehend angesehen werden, dass für die Ladung die Erzeugung von PbO_2 auf der Anode und von Pb auf der Kathode, für die Entladung auf beiden die Bildung von $PbSO_4$ die Endergebnisse sind, und dass alle Zusätze, welche dieses Ergebniss stören, der Bestimmung des Akkumulators entgegenarbeiten. Somit dürfen alle Versuche, dem Bleiakkumulator dadurch, dass man andere Salze zusetzte, erhöhte elektromotorische Kraft oder erhöhte Kapazität zu geben, als gescheitert betrachtet werden. Reine Bleisalze und reine Säure ermöglichen allein eine gleichmässige Arbeit im Akkumulator. Für die oft versuchten Manganzusätze ist dies neuerdings durch eine Arbeit von v. Knorre[39]) nachgewiesen, wonach die

[36]) Zeitschr. f. Elektrochemie II, 1896, p. 495 und III, 1896, p. 100.
[37]) ib. III, 1897, p. 525.
[38]) ib. III, 1897, p. 353.
[39]) ib. III, 1897, p. 662.

Manganverbindungen, einerlei ob als Superoxyd auf der Anode oder gelöst im Elektrolyten vorhanden, wesentlich die Rolle von Sauerstoff-Ueberträgern von der Anode zur Kathode spielen, also direkt die Kapazität des Akkumulators vermindern.

Ueber die in neuerer Zeit wieder vielfach fabricirten Akkumulatoren mit organischen Beimischungen, welche durch die dadurch erzeugte Verminderung des Plattengewichtes eine relativ hohe Kapazität aufweisen, und die den Gedanken verfolgen, durch die organischen Bindemittel die Füllmasse festzuhalten, ist wenig zu sagen, da der Verlauf der chemischen Reaktionen bei diesen organischen Verbindungen, wenigstens meines Wissens, noch nicht verfolgt ist. Dass diese Bindemittel, speciell auch das Glycerin, aber eine Umsetzung erfahren, ist sicher. Diese Umsetzung des Bindemittels kann einerseits nur einen Energieverlust, andererseits aber auch eine mechanische Veränderung der Platte bedeuten. Nach der auf der III. Hauptversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft geführten Diskussion ist wohl anzunehmen, dass diese Versuche bisher noch zu keinem Abschluss geführt haben und die Angaben der Fabrikanten noch durchweg der wissenschaftlichen Prüfung entbehren.

166. Wir haben im Vorstehenden nur der Akkumulatoren gedacht, welche Blei oder Bleiverbindungen anwenden. Es sei gestattet, auch noch einige Worte den Akkumulatoren zu widmen, welche Kupfer und Zink, resp. Zinklösungen verwenden. Als solche haben wir in der allgemeinen Uebersicht vor Allem erwähnt die Elemente von Commelin, Bailhache u. Desmazures[40]). Die positive Platte ist aus Kupferpulver gepresst und wird in eine Pergamenthülle gesteckt; die negative verzinkte Eisenplatte steht in einer Zinkkalilösung, wo in jedem Liter 150 g Zink enthalten sind. Wird nun geladen, so wird das Elektrolyt zersetzt und Zink auf der Eisenplatte niedergeschlagen; der Sauerstoff begiebt sich zum Kupfer; hier kann nun eine Oxydation stattfinden; jedoch glaubt Finot, der darüber berichtet, dass die Oxydationsstufe dann eine sehr niedrige sein muss, etwa Cu_2O, da die Platte äusserlich ihre Farbe nicht ändert und CuO_2 eine bedeutend höhere Kapazität darstellen würde, als wie das Element in Wirklichkeit hat. Es wird sich also wohl um Okklusion des

[40]) Jahrbuch für Elektrotechnik 1888—89. von Krebs und Grawinkel 1890, p. 29.

Sauerstoffs in der porösen Kupferplatte handeln. Dafür spricht auch die Thatsache, dass, sobald die Porosität der Platte eine geringere geworden, die Kapazität unverhältnissmässig niedriger wird.

Diese Ueberlegungen haben Dr. Boettcher[41]) veranlasst, das poröse Kupfer durch Erhitzen pulverförmigen Kupferoxyds mit reducirenden kohlenstoffhaltigen Substanzen zu erzeugen; auf diese Weise will er die Festigkeit der Platte mit dauernder Porosität vereinigen. Daneben wendet Boettcher die Zink-Kathode so an, dass sie als horizontale Scheibe unten in der Zelle, auf der unteren Seite mit einem aus Guttapercha bestehenden Ueberzug versehen, gehalten wird. Die Zersetzung der mit Zink gesättigten Kalihydrat-Lösung bewirkt, dass die schwereren, nicht zersetzten Theile des Elektrolyts zu Boden sinken, daher die Zinkoberfläche stets von einer koncentrirten Lösung umgeben ist. Der Sauerstoff wird von der an der Innenwand des eisernen Gefässes rund herumlaufenden Kupferelektrode aufgenommen. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist 1,1 Volt am Ende der Ladung.

167. Eine eigenartige Verwendung in der Akkumulatorentechnik hat das Aluminium erfahren. Ich habe desselben bereits bei der unipolaren Leitung gedacht. Buff[42]) fasst die Erscheinung als ein Passivwerden des Aluminiums in sauerstoffhaltigen Lösungen auf, wenn dasselbe als Anode fungirt. Dadurch wird es stark elektronegativ, so dass ein Aluminiumdraht in Salpetersäure negativ ist gegen einen solchen in Schwefelsäure, und zwar ist die EMK etwa 1,12 Volt. Nach Beetz[43]) erscheint an der in verdünnter Schwefelsäure stehenden Aluminiumanode nur wenig Sauerstoff, er wird verbraucht zur Bildung von Aluminiumsuboxyd, dieses ist stark negativ gegen reines Aluminium. Stellt man einer solchen Anode eine Platinkathode gegenüber, so ist der Strom viel schwächer, als wenn man denselben in umgekehrter Richtung durch die Zelle schickt, wie bereits Ducretet[44]) beobachtet hat. Neben verschiedenen anderen hat auch Streintz[45]) das Verhalten des

---

[41]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 387.

[42]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102. 1857, p. 296.

[43]) Pogg. Annal. Bd. 127. 1866, p. 45 u. Wiedem. Annal. Bd. 2. 1877, p. 94.

[44]) Compt. rend. Bd. 80. 1875, p. 280.

[45]) Wiedem. Annal. Bd. 32, p. 116; Bd. 33, p. 465; Bd. 34, p. 751. 1887/88.

Aluminiums untersucht; er glaubt daraus schliessen zu müssen, dass nicht ein Suboxyd auf der Platte, oder überhaupt eine Sauerstoffverbindung daselbst entstehe und das Verhalten bedinge, sondern will die Erscheinung nur durch eine kondensatorische Wirkung erklären, so dass der gesammte von einer Aluminiumanode gelieferte Polarisationsstrom aus der Summe der dielektrischen und elektrolytischen Polarisation bestände.

Graetz[46]) fand, dass eine aus Aluminium als Anode und Kohle (oder sonst einer indifferenten Substanz) als Kathode bestehende Zelle einer E. M. K. von 22 Volt das Gleichgewicht hält, so dass ein Strom bis zu dieser Spannung überhaupt nicht durch die Zelle geht, während höher gespannte Ströme nur 22 Volt an Spannung einbüssen; schickt man den Strom in entgegengesetzter Richtung hindurch, so erfährt er keine erhebliche Schwächung (ca 1 V). Nach der Unterbrechung des Stromes zeigt die Zelle etwa 1 V. Polarisation. Als Elektrolyt kann verdünnte Säure oder Alaunlösung gewählt werden, überhaupt jedes Elektrolyt, bei welchem Sauerstoff abgeschieden wird.

Diese Eigenschaft einer Aluminiumzelle ermöglicht es, dieselbe als eine Ventil- oder Drosselzelle für Wechselstrom zu gebrauchen, indem n solcher hinter einander geschalteter Zellen n·22 Volt Spannung in einer Richtung abzufangen gestatten, während nach entgegengesetzter Richtung der Strom keinen wesentlichen Spannungsverlust erleidet. Legt man also z. B. in einen Wechselstromkreis, dessen maximale Spannung 100 V. ist, 5 solche Zellen hinter einander, so werden alle Ströme, welche die Aluminiumelektrode als Anode passieren würden, völlig vernichtet, sie kommen gar nicht zur Ausbildung, während die entgegengesetzten mit einer Abschwächung von ca. 5 V. passiren können, man erhält in der Leitung also pulsirenden Gleichstrom. Dabei ist die zur Stromerzeugung nöthige Energie auf die Hälfte vermindert, da die nicht durchgelassenen Ströme gar nicht erzeugt werden. Die Apparate müssen also, um eine bestimmte Stromstärke zu erhalten, auf die doppelte Stromstärke eingerichtet sein. Will man beide Stromstösse benutzen, kann man, wie in Fig. 63 dargestellt, den einen Pol der Wechselstromquelle an zwei neben einander liegende Aluminiumbatterien A und B schalten, die entgegengesetzt gerichtet sind. Die langen Striche bedeuten die Aluminium-

[46]) Zeitschr. f. Elektrochemie IV. 1897, p. 17.

platten, die kurzen die andern. Dann fängt B alle Ströme ab, die von M über B und W' gerichtet sind, während A dieselben ungehindert durchlässt; beim Stromwechsel wird dann A die von

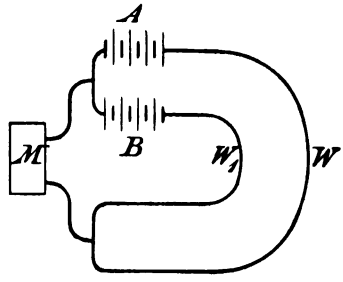


Fig. 63.

M über W und A gerichteten Ströme abfangen, während B die durch W' gehenden Stösse passiren lässt.

Um beide Stromstösse in einem Draht in gleicher Richtung zu haben, bedarf es einer Schaltung, wie Fig. 64 anzeigt, so dass

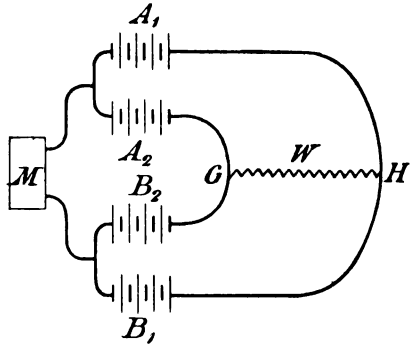


Fig. 64.

4 Batterien zu je zweien in entgegengesetzter Richtung gegen jeden Pol geschaltet sind, dann wird der positive Strom von A_2 und B_2 stets nach G geschickt, und in dem Draht W ist die Stromrichtung immer von G nach H gerichtet. Bei dieser Anordnung wird also die Wechselstrommaschine voll ausgenutzt und die Stromstösse in pulsirenden Gleichstrom verwandelt. Der Energieverlust hängt von dem Widerstand der Zellen und dem Ver-

hältniss der Polarisationen bei verschiedener Stromrichtung ab. Bei hinreichend grossen Platten erhielt Graetz 95 % der Wechselstromenergie im Gleichstrom wieder.

Unabhängig hiervon und gleichzeitig hatte Pollak dieselbe Erscheinung an Aluminiumelektroden benutzt, um in einem französischen Patente vom Jahre 1895[47]) die technische Auswertung für Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom sich zu sichern. Durch Anwendung von alkalischen Lösungen gelang es Pollak Zellen herzustellen, wo eine einzige Zelle 110 Volt abzufangen gestattete. Bedingung für das Gelingen dieses Versuches ist, dass das Aluminium völlig rein ist, was bekanntlich gewöhnlich nicht der Fall ist. Als Kathoden benutzt Pollak Bleiplatten.

Bei Durchgang des Stromes erhält man an der Aluminiumplatte konstant Wasserstoff und an der andern Platte Sauerstoffentwicklung; gegenüber der sehr hohen Spannung von mindestens 22 V. bei Graetz und 110 V. bei Pollak ist der Verlust durch diese Gasentwicklung nicht erheblich. Der Gleichstrom, den man auf diese Weise erhält, ist pulsirend: jeder Stoss geht mit der Spannung 0 an und steigt zum Maximum, um wieder bis 0 herunter zu gehen. Würde man statt zweiphasiger Ströme mehrphasige benutzen und dementsprechend je 2 Zellensätze mehr verwenden als in obiger Schaltung (Fig. 64), so könnte man das Abfallen der Spannung bis auf 0 verhüten und nahezu konstante Spannung erzielen. —

Die Ursache dieser von Fromme als „anomale" Polarisation bezeichneten Erscheinung am Aluminium ist noch nicht hinreichend aufgeklärt. Es bildet sich zweifellos auf der Aluminiumplatte Suboxyd. Ob die Wärmetönung dieser Bildung einen solchen Potentialsprung bedingen kann, ist zur Zeit nicht untersucht. Diese Schicht ist äusserst dünn und leitet nicht, so bildet sich aus dem Aluminiumblech, dieser isolirenden Schicht und dem Sauerstoff ein Kondensator von enormer Kapazität aus. Nach Pollak's Untersuchungen hält er 140 V. das Gleichgewicht. Daher erklärt sich auch das sofortige Abfallen der Polarisation bei Unterbrechung des Stromes.

b) Der Nutzeffekt.

168. Für die Beurteilung eines Akkumulators kommen im Allgemeinen 3 Grössen in Betracht, welche über seine technische

[47]) D. R. P. Nr. 92564 u. Compt. rend. Bd. 124. 1897, p. 1443.

Brauchbarkeit entscheiden: die elektromotorische Kraft, die Kapazität und die Lebensdauer; während die beiden ersten Grössen physikalische Bedeutung haben, ist die Lebensdauer wesentlich für die finanzielle Beurtheilung maassgebend, darum nicht unwichtig, aber für unsere Betrachtung von untergeordnetem Werte, wir werden dieselbe am Schlusse des Abschnittes kurz abhandeln. Die elektromotorische Kraft hat für alle Bleiakkumulatoren einen mittleren Wert und ist abhängig von der Zeit nach dem Entladungsbeginn resp. dem Ladungsbeginn. Wie sich die Spannung ändert, hängt ab von der Stromstärke, mit welcher entladen resp. geladen wird. Im Allgemeinen steigt bei der Ladung die Spannung zunächst schnell auf ca. 2,2 V., dann nimmt sie ziemlich gleichmässig langsam zu bis auf etwa 2,4 V., um am Ende der

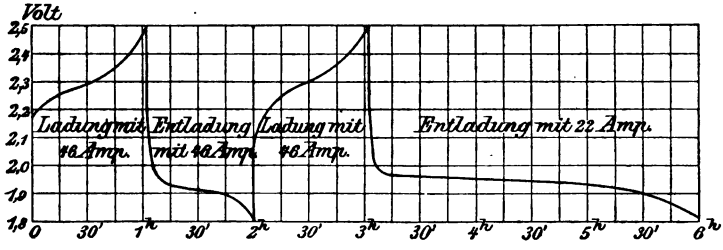


Fig. 65.

Ladung wieder etwas schneller zu steigen bis auf 2,5 resp. 2,6 V. Wird, wie es einige Fabriken vorschreiben, noch weiter geladen bis zur Spannungsdifferenz 2,7 V., so ist das nur unter sehr erheblicher Gasentwicklung zu leisten, also für die chemische Veränderung der Elektroden nutzlos. Für die Entladung tritt ebenso allgemein zunächst ein sofortiger Absturz der Spannung ein bis auf ca. 2,04 V., der weitere Verlauf hängt nun aber sehr von der Stromstärke ab. Wird mit geringer Stromstärke entladen, so bleibt die Spannung lange Zeit auf 1,96 V., um dann in gleichmässiger Weise bis auf ca 1,8 V. herunter zu gehen. Ist diese Spannung erreicht, so fällt von da an die Spannung schneller und schneller. Die Entladung ist beendet. Den typischen Verlauf der Spannungskurve für schnelle und langsame Entladung zeigt Fig. 65, wie sie an einem Element von Pollak „R_3“ beobachtet wurde.

Die „Kapazität“ werden wir stets in der Weise definiren, dass sie die Anzahl Ampèrestunden bedeuten soll, welche bei der

Entladung eine Zelle abzugeben im Stande ist bis zu dem starken Spannungsabfall. Es lässt sich im Allgemeinen sagen, dass, je geringer die Intensität des Entladungsstromes ist, desto grösser die Anzahl Ampèrestunden sind. Wir werden auf diesen Zusammenhang unten eingehen. Ferner sind Entladungen mit stark wechselnden Intensitäten nicht fördersam für hohe Kapazitäten. Es muss daher stets bei der Kapazität gesagt werden, auf welche Intensitäten sich die Angabe beziehen soll.

Bestimmt man den Quotienten zwischen entladenen Ampèrestunden und zur Ladung benutzten Ampèrestunden, so soll das 100fache dieses Quotienten das „Güteverhältniss" heissen.

Die Energie wird durch das Produkt von Volt und Ampère dargestellt, bezeichnet als Watt. Den Quotienten der bei der Entladung erhaltenen Wattstunden, dividirt durch die bei der Ladung benutzten Wattstunden, multiplicirt mit 100, bezeichnen wir mit „Nutzeffekt."

Oft wird das Güteverhältniss bezogen auf das Gewicht. Es hat nur Sinn, diese Beziehung auf den gebrauchsfertigen Akkumulator anzugeben, nicht, wie es oft geschieht, nur auf die positive Elektrode oder gar nur auf die aktive Masse. Letzteres ist dazu noch ganz unsicher, insofern es bei den Platten, welche die Aktivität des Massenträgers nicht sicher ausschliessen, doch bezogen werden müsste auch auf die nicht bestimmbare Trägermasse, welche an der Arbeit theilnimmt. Es ist daher schon häufig betont worden, man möge auf den vollständigen Akkumulator beziehen. Die negative Platte und die Säure gehören doch wesentlich zum Eintreten der Wirkung, man könnte höchstens die Kästen ausscheiden, allein auch diese sind stets nothwendig. Für stationären Betrieb spielt diese Beziehung überhaupt eine untergeordnete Rolle, während für transportable Zwecke eben das Gesammtgewicht von höchster Bedeutung ist.

Unter Stromdichte versteht man den Quotienten aus Ampère durch die Oberfläche der positiven Platten. Diese Oberfläche wird für beide Seiten aus der Multiplikation von Länge und Breite der Platten berechnet, gewöhnlich in qdm, und dementsprechend auch die Dichte pro qdm angegeben. Es wird sich auch hier empfehlen, das cm als Grundmaass zu wählen.

Da das Ohm'sche Gesetz selbstverständlich auch für die Akkumulatoren gilt, hat man in der Beziehung: die Anzahl Ampère = Summe aller elektromotorischen Kräfte dividirt durch

die Summe aller Widerstände, auch die Beziehung zum inneren Widerstande des Akkumulators. Es gehören daher die Messungen und Messmethoden dieses Widerstandes in dieses Kapitel, indem sie gestatten, mit Hilfe einer Messung der beiden andern Grössen die dritte zu bestimmen.

Es mögen nun die Messungen über diese Grössen folgen, wobei die Angaben der eigenen Fabrikanten möglichst nicht berücksichtigt werden sollen. Die älteren Untersuchungen sollen dabei in gekürzter Form geboten werden, da sie nur für die älteren, heute nicht mehr gebräuchlichen Typen Werth haben. Für die Technik sind diese Messungen insofern von geringerem Werthe, als die Bedingungen der Laboratoriumsversuche in der Praxis selten erfüllt sind, daher die Nutzeffekte, welche bei einzelnen Versuchen erhalten sind, nicht maassgebend sind für den Nutzeffekt bei unregelmässiger Ladung und Entladung. Trotzdem aber geben sie auch hierfür Anhaltspunkte, insofern ein Akkumulator mit höherem Nutzeffekt bei gleichmässiger Behandlung dem mit niederen Nutzeffekt auch bei ungleichmässiger Behandlung überlegen zu sein pflegt.

169. Die älteren Untersuchungen über den Nutzeffekt der Akkumulatoren leiden zum Theil an irrthümlichen Auffassungen. So die Arbeiten von Ayrton und Perry[48]) und der Bericht der französischen Kommission, welche zur Begutachtung der Faure-schen Akkumulatoren eingesetzt war und aus den Herren Allard, Potier, Le Blanc, Joubert und Tresca[49]) bestand. Wir werden auf diese Arbeiten daher nicht ausführlich eingehen, sondern verweisen auf die Kritiken Aron's[50]) und Hallwachs'[51]). Es mag jedoch aus dem Bericht der französischen Kommission Folgendes erwähnt werden, um einen Einblick in die Arbeit zu gestatten. Die Kommission untersuchte eine Faure'sche Säule von 35 Elementen, jedes vom Gesammtgewicht 43,7 kg, die Platten hatten die Spiralform. Die Bleielektroden enthielten auf 1 qm Fläche 10 kg Mennige (nach La Lumière électr. nur 1 kg), die Flüssigkeit war 10 procentige Schwefelsäure. Die Stromstärke des Ladungsstromes war 2 bis 3 Ampère Die Messungen erfolgten in Zwischenräumen von 1/4 Stunde, oft noch schneller.

---

[48]) Phil. Mag. Ser. V, Bd. 14, p. 41.
[49]) Compt. rend. Bd. 94, 1882, I, p. 600. (La Lum. élect. Bd. 6, p. 230.)
[50]) Elektr. Zeitschrift 1882, p. 226.
[51]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 200.

Bezeichnet Q die eingeladenen Coulomb, Q' die bei der Entladung erhaltenen Coulomb, T die mechanische Arbeit der Ladung, T' die elektrische Arbeit des Ladungsstromes, Θ die elektrische Energie der äussern Arbeit bei der Entladung, so ergab sich das Güteverhältniss

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{619\,960}{694\,500} = 89{,}2\ \%;$$

das totale Arbeitsverhältniss

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{3\,809\,000}{9\,569\,798} = 40\ \%,$$

und der Nutzeffekt der Akkumulatoren

$$\frac{\Theta}{T'} = \frac{3\,809\,000}{6\,382\,000} = 60\ \%.$$

Es ist nicht angegeben, ob die Spannung an der offenen oder geschlossenen Kette gemessen ist. Die Ladung erfolgte am 4., 5., 6. und 7. Januar in im Ganzen 22,8 Stunden, die Entladung am 7. und 9., da der 8. ein Sonntag war. Auch ist der Entladungsstrom fast doppelt so gross als der Ladungsstrom. Die Messungen haben daher für die Beurtheilung der Leistung des Akkumulators keinen Werth, wenn sie auch sonst mit Sorgfalt ausgeführt sind.

Schon früher hatte Reynier die Faure'schen Akkumulatoren mit geraden Platten untersucht, und in Bezug auf die in Frage kommenden Grössen Folgendes festgesetzt[52]). Bezeichnen E_0 die anfängliche elektromotorische Kraft der primären Stromquelle, R_0 deren Widerstand, E und R die entsprechenden Grössen für die sekundäre Kette, E_1 die Potentialdifferenz an den Klemmschrauben, R_1 den Widerstand in der äusseren Stromleitung, t die Zeit der Ladung, t_1 die der Entladung, T_0 die Arbeit während der Ladung, T_1 die Arbeit während der Entladung, dann würde sein

$$T_0 = E_0 \frac{E_0 - E}{R_0 + R} \cdot t;\ T_1 = \frac{E_1^2}{R + R_1} \cdot t_1.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Quantität Q der Elektricität bei Ladung und Entladung gleich ist, würde sein:

$$\frac{E_0 - E}{R_0 + R} \cdot t = Q = \frac{E_1}{R + R_1} \cdot t_1;$$

---

[52]) Compt. rend. Bd. 92, 1881, I, p. 951 u. 1093.

dann ergiebt sich der Nutzeffekt

$$\varphi = \frac{T_1}{T_0} = \frac{E_1}{E_0}.$$

Es ist diese Bestimmung nicht richtig, da die Voraussetzung nicht statthaft ist. Die eigenen Messungen Reynier's zeigen dies. An einem kleinen Faure'schen Element von 7,5 kg Gewicht wurde $E_0 = 2{,}36$ Volt; $R_0 = 0{,}006$ Ohm; $E = 2{,}15$ Volt; $R = 0{,}006$ Ohm; $E_1 = 1{,}93$ Volt; $R_1 = 0{,}054$ Ohm gefunden, daraus ergiebt sich der Quotient E_1/E_0, d. h. das elektrische Güterverhältniss = 81,9 %; der Nutzeffekt würde aber nur 66,8 % sein.

170. Die Unklarheit in Bezug auf die Bezeichnung des Nutzeffektes hat schon zu vielen Irrthümern Veranlassung gegeben. Da man nun in der Technik den Ausdruck Nutzeffekt schon längst gebraucht hat, so muss man mit diesem Wort auch bei Anwendung auf Akkumulatoren den mechanischen Sinn verbinden, dass er der Quotient aus wiedererhaltener Arbeit durch die aufgewandte Arbeit sei.

Will man streng die mechanische Bedeutung beibehalten, so müsste man Folgendes sagen:

Sei L die Gesammtarbeit, welche der ladende Strom zwischen den beiden Polschrauben der primären Stromquelle, sei es Maschine oder Batterie, verrichtet, L′ die Arbeit, welche der Entladungsstrom zwischen den beiden Polklemmen des Akkumulators verrichtet, so ist der Nutzeffekt = L′/L. Es ist bei dieser Definition in L mitgezählt, ausser der elektrolytischen Arbeit im Akkumulator, auch die Wärmewirkung in dem primären Stromkreis. Es ist kein Zweifel, dass diese sogenannte Joule'sche Wärme eine mit der Konstruktion des Akkumulators sehr wesentlich verbundene Grösse ist, und in den verschiedenen Akkumulatoren verschiedene Werthe hat; natürlich wird durch das Mitzählen derselben der Nutzeffekt erheblich geringer. Es kommt aber nicht darauf an, möglichst hohe Zahlen für den Nutzeffekt der Akkumulatoren anzugeben, sondern möglichst richtige. Um das Bild noch weiter zu verschieben, machen viele Autoren für die Arbeit L′ eine umgekehrte Anwendung von der Joule'schen Wärme. Auch hier wird der Akkumulator je nach dem Widerstand mehr oder weniger Arbeit für sich verbrauchen in Gestalt Joule'scher Wärme; bezeichnen wir diese mit L_w, so wird oft L_w als Theil von L′ mitgezählt. Es interessirt den Benutzer der Akkumulatoren aber gar nicht, wieviel Wärme im Akkumulator

erzeugt ist, sondern wieviel Arbeit er zwischen den Polklemmen des Akkumulators leisten kann; es ist unter L′ daher nur die äussere Arbeit zu verstehen, natürlich einschliesslich der Erwärmung der Leitungsdrähte, denn die geht den Akkumulator nichts an.

171. Eine eingehende Untersuchung über Akkumulatoren hat Hallwachs[53]) veröffentlicht. Die Objekte seiner Untersuchung waren zwei Elemente von Tommasi älterer Konstruktion, zwei von Bréguet und zwei von Schulze (s. oben). Von letzteren war das eine nach Faure'scher Weise gebaut, das andere unter Anwendung von Schwefelblume. Die Bréguet'schen Elemente waren einfache Bleiplatten nach Planté'scher Art von verschiedener Grösse. Die Tommasischen sind oben (p. 134) beschrieben. Es möge nun bezeichnet werden mit:

J die Intensität, W der Widerstand des Akkumulators, E die elektromotorische Kraft, E′ die Potentialdifferenz an den Polen der geschlossenen Säulen	in einem bestimmten Moment der Ladung,
J_0 die mittlere Intensität, E_0 die mittlere elektromotorische Kraft, T die Ladungsdauer	während der Ladung.

Die entsprechenden Werthe während der Entladung bezeichnet Hallwachs mit kleinen lateinischen Buchstaben, wozu noch r als äusserer Leitungswiderstand für die Entladung hinzukommt. Es ist dann für die Ladung $E' = E + J.W$, für die Entladung $e' = e - i w$. Wenn im äusseren Schliessungskreise keine nennenswerthe Erwärmung auftritt, d. h. bei mässigen Stromstärken, kann $e' = i.r$ gesetzt werden, bei hohen Erwärmungen ist das selbstverständlich unmöglich. Beobachtet wurde der Widerstand des Elementes mittelst der bekannten Methode mit Telephon und Brücke, die Intensität mit einem Sauerwald'schen Galvanometer von starker Dämpfung, die Potentialdifferenz mit einem Maskart'schen Quadrantelektrometer.

Die Elemente sollen folgendermaassen bezeichnet werden: das Schulze'sche mit Mennige als I, das mit Schwefelblei mit IV,

---

[53]) Wiedem. Annal. Bd. 22, p. 84, 1884; Elektr. Zeitschrift 1883, p. 200 u. 504.

das Tommasi'sche mit II, das Bréguet'sche mit III. In Bezug auf den Widerstand ergiebt sich, dass derselbe während der Ladung schnell zu einem für den weiteren Verlauf der Ladung und die erste Periode der Entladung ziemlich konstanten Werth herabsinkt. Nach einiger Zeit der Entladung steigt er wieder, und zwar auf über das Zehnfache jenes konstanten Werthes. Dieser betrug für Element I 0,009 bis 0,014 Ohm, für II 0,020 bis 0,025 Ohm, für III 0,015 Ohm, für IV 0,015 Ohm. Das spätere schnelle Anwachsen von w ist mit einem entsprechenden Verlust für e verbunden, und beides ist ziemlich proportional der Zeit.

Für die elektromotorische Kraft ergiebt sich zunächst, wenn man den ladenden Strom positiv, den entladenden negativ nennt, dass beim Uebergang von positiven Strömen durch Null zu negativen der Werth der elektromotorischen Kraft fortwährend sinkt. Es fand sich z. B. die elektromotorische Kraft in Volt für

positiven Strom	offene Säule	negativen Strom
2,41	2,18	2,08
2,20	2,06	1,99
2,31	2,11	2,01

Je stärker der Entladungsstrom ist, um so schneller sinkt die elektromotorische Kraft; ist sie schnell gesunken, so zeigt sich nach einiger Zeit der Ruhe wieder eine elektromotorische Kraft von nahezu gleichem Werthe wie zu Anfang der Entladung. Entladet man mit mässiger Stromstärke, so hält sich die elektromotorische Kraft ziemlich lange konstant, schliesslich erfolgt der Abfall derselben mit dem Anwachsen des inneren Widerstandes. Nun erfolgt die Entladung der letzten im Element aufgespeicherten Energie mit sehr schwacher Kraft in langer Zeit.

Nutzbar sind diese Reste von Kraft jedoch nicht mehr. Aus diesem Umstand erklärt sich aber, wie verschiedene Experimentatoren verschieden hohe Nutzeffekte für Akkumulatoren erhielten bei fast gleichen Versuchsbedingungen. Auch vom rein theoretischen Standpunkt ist dieser Rest von Kraft nicht der vorherigen Entladung zuzuzählen, da der chemische Vorgang, nachdem die Metallionen verbraucht sind, jetzt ein anderer wird. Bezeichnen wir als Nutzeffekt den Quotienten aus geleisteter Arbeit und wiedererhaltener, so ist, wenn L die Ladungsarbeit, l die Entladungsstromarbeit bezeichnet:

$$L = \int J \cdot E' \cdot dT \text{ und } l = \int i \cdot e' \cdot dt.$$

Wenn nun e' sehr klein geworden ist, so wird durch Summirung über die letzten Reste nur noch sehr wenig zu der geleisteten Arbeit hinzukommen. Hallwachs liess nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft noch zwei volle Tage weiter entladen, erhielt aber in dieser ganzen Zeit nur noch 3 % der bereits von dem Element geleisteten Arbeit. Also auch für die zu ermittelnden Werthe des Nutzeffekts sind die Messungen nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft abzubrechen.

Für den Techniker entsteht nun freilich eine andere Frage: ist es möglich, die Arbeit bis zum vollendeten Abfall der elektromotorischen Kraft auszudehnen, oder muss man vorher aufhören? Aron that bei seinen Versuchen das letztere; Hallwachs rechnet bis zum Ende des stärkeren Abfalls und zeigt, dass in den zwei Stunden, welche er mehr berücksichtigt, 16 % der bis dahin geleisteten Arbeit noch geleistet werden. Es ist demnach kein Zweifel, dass man vom wissenschaftlichen Standpunkt aus diese Zeit wird mit berücksichtigen können. Allein, ob für die technische Anwendung sich dies auch empfiehlt, wie Hallwachs sagt, möchte doch recht fraglich sein. Zunächst ist zu beachten, dass (z. B. bei Beleuchtung durch Glühlicht) eine ganz bestimmte Anzahl Volt als nothwendig vorgeschrieben ist, also unter dieses Maass nicht hinabgegangen werden kann; ferner, dass für die Lebensdauer der Polplatten nicht gleichgültig ist, ob dieser Abfall eintritt oder nicht, da er ein Beweis für die veränderten chemischen Bedingungen ist. Es ist daher richtig, wenn von den Verfertigern von Akkumulatoren vorgeschrieben wird, nur bis zu dem Eintritt des Abfalls der elektromotorischen Kraft zu entladen.

Zerlegen wir unter Anwendung der Hallwachs'schen Bezeichnung die geleistete Arbeit, indem wir setzen

$$L = \int J \cdot E' \cdot dT = \int J \cdot E \cdot dT + \int J^2 \cdot w \cdot dT = L_e + L_w,$$

wo L_e die elektrolytische Arbeit, L_w die Joule'sche Wärme im Element ist, und dementsprechend für den Entladungsstrom

$$l = \int e \cdot i \cdot dt = \int i^2 \cdot r \cdot dt + \int i^2 \cdot w \cdot dt = l_r + l_w,$$

dann setzt Hallwachs den Nutzeffekt $= l/L_e$. Wir haben oben darauf aufmerksam gemacht, dass l_w für den Techniker verloren ist und der Ladungsstrom doch auch L_w leistet; es ist daher richtiger, als Nutzeffekt l_r/L anzugeben. Ueber das Verhältniss

$l_w : l_r$ findet Hallwachs, dass dieser Quotient dem äusseren Widerstande nahezu umgekehrt proportional ist. Er fand:

r	$\frac{l_w}{l_r}$	i_o
1,14	0,02 bis 0,03	1,7
0,50	0,04	3,8
0,19	0,11	9,4
0,11	0,17	13

Da Hallwachs für den Nutzeffekt l ganz rechnet und nicht l_r und l_w unterscheidet, bleibt es bei ihm natürlich gleichgültig für den Nutzeffekt, wie gross man r wählt. Für den von Hallwachs definirten Nutzeffekt, d. h. den Quotienten $N = l/L_e$, ergiebt sich, dass er mit häufigerem Gebrauch für ein Element wächst, dann bei gleicher Behandlung eine längere Zeit konstant bleibt, um vor dem Zerfall der Platten wieder abzunehmen. Für irgend einen Versuch hängt der Nutzeffekt wesentlich von der mittleren Intensität des Ladungsstromes ab; für das Element I ergab sich, dass zwischen $J_0 = 4$ und $J_0 = 11$ Ampère der Werth von N nur wenig variirte, aber für kleinere und grössere Werthe geringer war. Leider ergiebt die Versuchsanordnung von Hallwachs keine Anhaltspunkte über den Einfluss der mittleren Entladungsintensität auf den Nutzeffekt.

Es mag die nebenstehende Tabelle über alle seine Versuche Aufschluss geben.

Nr. des Elements	Nr. des Versuchs	T in Stunden	J_0	L_e in 10^3 V. A. S.	r	t in Minuten	l in 10^3 V. A. S.	i_o	N
I	2[1]	10	6,9	800	0,22	123	224	10,1	0,28
I	5	1	19,4	110	0,132	5	7,1	13,2	0,06
I	6	4	3,9	122	0,138	15	26,0	13,0	0,21
I	7	4	17,1	533	1,136	590	130	1,8	0,24
I	8	4	1,1	33,7	1,137	12	2,0	1,5	0,06
I	9	13	1,0	95,3	1,137	48	8,6	1,6	0,09
I	10[2]	4	6,9	225	1,137	137	23,7	1,6	0,105
I	11	4	7,2	235	1,137	435	87,8	1,7	0,37
I	12	4	10,8	363	1,136	647	126	1,7	0,35
I	13	7	7,4	434	1,136	900	175	1,7	0,40

Anmerkung. [1]) Versuche 1, 3 und 4 sind weniger genau wegen Fehler am Elektrometer.

[2]) Zwischen Ladung und Entladung lag eine 14stündige Pause, während welcher die Elektroden aus der Flüssigkeit genommen wurden; es tritt dabei ein Verlust von Energie ein.

Nr. des Elements	Nr. des des Versuchs	T in Stunden	J_o	L_e in 10^3 V. A. S.	r	t in Minuten	l in 10^3 V. A. S.	i_o	N
I	14	1	6,7	51,3	1,142	128	23,0	1,6	0,45
I	15	4	8,3	276	0,500	303	137	3,8	0,50
I	16	4	4,0	133	0,135	36	62,0	13,5	0,47
I	17	4	6,6	219	0,195	93	108	9,4	0,49
I	20	4	4,0	132	0,135	39	63,7	13,2	0,48
I	22[3])	4	4,2	141	0,118	27	39,5	13,2	0,28
III	18	3	6,1	161	0,135	7	13,6	14,7	0,08
II	21	4	4,1	138	0,135	21	31,6	12,6	0,23
II	23[4])	4	4,0	126	0,113	23	40,8	14,3	0,32
IV	19	2,5	21,4	434	0,297	131	87,0	6,0	0,20
IV	24	4	3,6	109	0,118	25	44,1	14,8	0,405

[3]) Zwischen Versuch 20 und 22 war das Element I 27 Mal geladen und immer nach einer Pause von 12 Stunden wieder entladen. Nach Versuch 22 zerfiel das Element.

[4]) Das Element war zwischen Versuch 21 und 23 ebenfalls 27 Mal geladen und jedes Mal nach einer Pause von 12 Stunden wieder entladen.

172. Der Werth des mechanischen Nutzeffekts ist aus diesen Versuchen nicht direkt ableitbar; er fällt selbstverständlich noch geringer aus, als die von Hallwachs für N angegebenen Grössen. Unsere Definition deckt sich mit dem, was Aron[54]) „elektrischer Nutzeffekt" nennt. Unter „mechanischer Nutzeffekt" versteht Aron das Verhältniss der in dem Motor der Dynamomaschine aufgewendeten Arbeit zu der in der äusseren Leitung der Akkumulatoren verwendbaren Energie. Es tritt dann der Verlust in der Dynamomaschine noch hinzu. Da dieser weder wissenschaftlich noch technisch mit dem Akkumulator selbst etwas zu thun hat, werden wir darauf gar keine Rücksicht nehmen. Aron nimmt als bestes Maass für die Leistungsfähigkeit eines Akkumulators den „Nutzeffekt der chemischen Aktion" an, worunter er den Quotienten $\frac{\int e \cdot i \cdot dt}{\int E \cdot J \cdot dT}$ versteht. Es ist dann aber stets die Joule'sche Wärme im Element mitgerechnet. Theoretisch ist es richtig, dass darin eine Arbeitsleistung steckt; allein gerade auf der Verschiedenheit dieser im Element verloren gegangenen Arbeit beruht die verschieden gute Brauchbarkeit der verschiedenen Akkumulatoren. Man kann endlich noch von einem „Nutzeffekt der Ladung" sprechen und damit das Verhältniss der beim Entladen durch den Akkumulator strömen-

[54]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 342.

den zu der beim Laden hindurchgehenden Elektricitätsmenge bezeichnen. Wir werden den „Nutzeffekt der chemischen Aktion" als „Güteverhältniss" bezeichnen und das Produkt Volt-Ampère-Stunden d. h. Wattstunden als Grundlage für den „Nutzeffekt" beibehalten, wie oben angegeben ist.

Mit einer etwas abgeänderten Methode hat Michalke[55]) an einem Element der Comp. Belge et Hollandaise d'Électricité Versuche angestellt, ohne neue Resultate gefunden zu haben. Er bestätigt die Hallwachs'schen Erfahrungen.

173. Von Wichtigkeit sind die Untersuchungen, welche Häberlein[56]) in seiner Dissertation veröffentlicht hat. Häberlein untersuchte zwei Bleiplatten von 200 × 100 mm Fläche, die in einer Entfernung von 10 mm durch Hartgummistäbe auseinandergehalten waren, in einer 10 volumenprocentigen Schwefelsäure. Er formirte die Platten entweder durch das wiederholte Laden Planté's oder durch Behandlung mit Salpetersäure. Im letzteren Falle fand er, abweichend von Planté, dass nicht 50procentige Salpetersäure, sondern 20procentige (Volumenprocent) die beste Wirkung gab, wenn die Platten 10 bis 12 Stunden darin gelegen hatten.

Häberlein prüfte zunächst die Frage, ob der Widerstand des Elementes wirklich jenen schnellen Zuwachs zeigt, den er nach den früheren Untersuchungen zu haben scheint. Während Hallwachs die Potentialdifferenz, Intensität und Widerstand beobachtete und daraus e berechnete nach der Formel: $e' = e - iw$, beobachtete Häberlein e', e und i und berechnete daraus w. Aus einer derartigen Versuchstabelle würde sich ergeben, dass nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft der Widerstand bis zu Grössen ansteigen müsste, welche leicht mit Telephon und Wechselströmen hätten bestimmt werden können. Da sich nun zeigte, dass diese Bestimmungen fehlschlugen, untersuchte Häberlein die Sachlage genauer. Er beobachtete schnell hintereinander i und e', dann öffnete er den Entladungsstrom, während das auf Spannungsmessung geschaltete Galvanometer noch den Ausschlag α für e' anzeigte; beim Oeffnen wuchs der Ausschlag momentan auf α', während er beim Schliessen wieder α gab. Durch geeignete Wahl des eingeschalteten Widerstandes hatte er

[55]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 149.

[56]) Häberlein, Ueber die Beziehungen der elektrischen Grössen und den Nutzeffekt von Sekundärelementen. Marburg 1887.

nun dafür gesorgt, dass 100 Skalentheilen Ausschlag genau 2 Volt Spannung entsprachen, dann ist $e - e' = 2(\alpha' - \alpha)$ Volt, und der innere Widerstand $w = \frac{2(\alpha' - \alpha)}{i}$ Ohm. Es wurde dann w genau gemessen. Aus den zahlreichen Beobachtungen gebe ich folgende Tabelle, worin die verschiedenen Grössen in Volt, Ampère und Ohm angegeben sind.

Zeit	e′	i	e—e′	w berechnet	w gemessen
3h30m	1,937	0,399	0,033	0,083	0,081
4h0	1,936	0,399	0,033	0,083	0,081
4h30	1,930	0,396	0,034	0,086	0,082
5h0	1,917	0,394	0,034	0,086	0,082
5h30	1,899	0,390	0,040	0,103	0,096
6h0	1,868	0,383	0,066	0,172	0,162
6h25	Die Potentialdifferenz fiel schnell ab				
6h30	—	0,049	1,240	25,3	<0,5
6h37	—	0,030	1,414	47,1	<0,5
3h	1,938	0,395	0,030	0,076	0,074
4h	1,932	0,394	0,030	0,076	0,075
5h	1,925	0,391	0,030	0,077	0,074
6h	1,907	0,367	0,045	0,123	0,113
6h50m	1,799	0,349	0,083	0,238	0,229
7h	—	0,343	0,120	0,350	<0,5
7h5	—	0,092	1,330	14,5	<0,5
7h8	—	0,027	1,410	52,2	<0,5
7h18	offen: e = 1,621				

Es zeigt sich also, dass der Widerstand an dem schnellen Abfall der Potentialdifferenz nicht mit einem entsprechenden Anwachsen theilnimmt, und dass auch die elektromotorische Kraft wohl abfällt, aber nicht in demselben Maasse wie die Klemmenspannung. Letzteres zeigen folgende Beobachtungen:

Zeit	e′	e
4h	1,973	2,005
5h	1,959	1,992
6h	1,931	1,975
6h30m	1,908	1,970
6h50m	1,350	1,951
6h55m	0,112	1,573
7h	0,068	1,545
11h	1,913	1,950
12h	1,897	1,941
1h	1,142	1,802
1h5m	0,655	1,62
1h7m	offen	1,72
1h15m	„	1,814

174. Auch die Frölich'sche Abänderung[57]) der Brückenverzweigung lässt sich bei der Bestimmung des inneren Widerstandes eines Akkumulators anwenden, doch scheint dieselbe nicht allseitig Beachtung gefunden zu haben. Ebenfalls die Brückenverzweigung unter Benutzung des Telephons (nach Kohlrausch) benutzt Boccali[58]) zur Widerstandsmessung im Akkumulator während der Ladung und Entladung. Es bedeutet in Fig. 66 für den Ladungsvorgang A den Akkumulator, W einen geringen Widerstand von 0,0033 Ω, D eine kleine Dynamomaschine mit einem Vorschalt-Widerstand R, d die Messbrücke aus Nickelin von 1 m Länge und 0,5 mm Durchmesser. Um mit einem Telephon messen zu können, bedarf es nicht eines Induktoriums, man kann die regelmässigen Pulsationen des Stromes der Maschine,

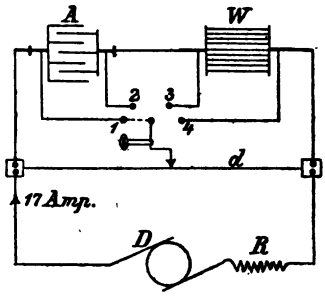


Fig. 66.

welche durch die beschränkte Anzahl der Anker von selbst entstehen, direkt verwerthen. Boccali benutzte einen Akkumulator von Farbaky und Schenek von sehr geringem Widerstand. Das Telephon der Brücke kann an alle Punkte 1, 2, 3, 4 durch Quecksilbernäpfchen leicht angelegt werden. Verschiebt man den Kontakt am Messdraht bis zum Tonminimum, so ist das Verhältniss der Drahtlängen gleich dem Verhältniss der Widerstände in A und W. Auf diese Weise konstatirte er während der Ladung durch 17 A:

nach	2	Stunden	0,0017 Ω
„	4	„	0,0015 „
„	5	„	0,0022 „
„	6	„	0,0024 „

[57]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 483 und 1888, p. 137.
[58]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 51.

Während der letzten beiden Beobachtungen war eine heftige Gasentwickelung zu bemerken. Diese Gasentwickelung erhöht also den Widerstand ganz erheblich.

Um dieselbe Methode auch bei der Entladung anzuwenden, ist nur nöthig, die Dynamomaschine durch einen Interruptor zu ersetzen und den Messdraht so stark zu wählen, dass er den ganzen Strom aufzunehmen im Stande ist. Boccali schaltete in W = 0,007 Ω und in R = 1 bis 8 Ω ein, der Messdraht war 1,8 mm stark. Entladen wurde mit 16,6 A und ergab die Messung an den 4 Punkten

zu	Anfang	0,0022 Ω
nach 1	Stunde	0,0025 „
„ 3	„	0,0028 „
„ 4	„	0,0030 „

Eine andere Methode der Brückenverzweigung hat Uppenborn[59]) für die Bestimmung des inneren Widerstandes von Ele-

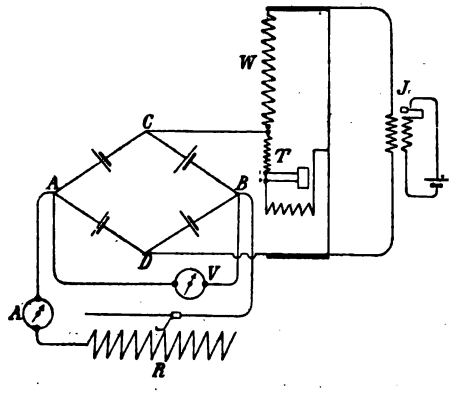


Fig. 67.

menten und auch Akkumulatoren angegeben, bei welcher der Widerstand als Funktion der Stromstärke gemessen wird. In Fig. 67 sind in den Zweigen A C B D vier möglichst gleichartige Elemente so eingeschaltet, dass zwischen C und D die Summe der elektromotorischen Kraft = 0 ist. Zwischen A und B hat man ebenso die Möglichkeit Stromstärke und Spannung zu messen, ohne die Widerstandsmessung zwischen C und D irgend zu be-

[59]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 157.

einflussen. An C und D werden daher die Leitungen vom Induktor J angelegt und der Widerstand nach der Kohlrausch'schen Methode mit Telephon T und Messdraht gemessen. Es ergab sich dabei eine deutliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke. Es wurden untersucht unter andern vier Meidinger'sche Elemente, bei denen die Bittersalzlösung durch einfaches Brunnenwasser ersetzt war. Es fanden sich bei

0,00153	A.	ein	Widerstand	von	368 Ω
0,0044	„	„	„	„	352 „
0,005	„	„	„	„	346 „
0,0051	„	„	„	„	343 „
0,0053	„	„	„	„	344 „
0,0064	„	„	„	„	343 „

Bei 4 Leclanché-Elementen war bei

0,0058	A.	ein	Widerstand	von	0,262 Ω
1,26	„	„	„	„	0,184 „

Den Grund für diese Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Stromstärke sucht Uppenborn richtig an den Elektrodenoberflächen. Es ist eben nichts Anderes als der sogenannte Uebergangswiderstand, welcher bei jeder Elektrolyse auch unabhängig von der Gaspolarisation als Funktion der Stromdichtigkeit auftritt und zum Theil durch Oberflächenveränderung, vor Allem aber durch Koncentrationsunterschiede seine einfache Erklärung findet. Dass dieser von der Stromdichtigkeit abhängt, ist übrigens auch von Wiedemann unzweideutig ausgesprochen[60]). Es ist jedoch das Verdienst Uppenborn's, auch für galvanische Elemente zuerst auf diese Abhängigkeit aufmerksam gemacht zu haben.

Die Veröffentlichung von Uppenborn hat nun Herrn Frölich[61]) veranlasst, auf seine früheren Darlegungen über die Widerstandsmessung mit der Brückenverzweigung zurückzukommen, in welchen er nachgewiesen hat, dass man damit den wahren Widerstand des Elementes nicht messen könne, sondern nur eine Grösse u, die mit der Spannungsdifferenz p, der elektromotori-

---

[60]) Wiedemann: Lehre von der Elektricität Bd. I, p. 484. 1882, und Bd. 2, p. 626. 1883. Vergleiche auch meine Darstellung des Uebergangswiderstandes: Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektricität, 1. Aufl. 1888. p. 68 ff.

[61]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 370.

schen Kraft e, den wahren Widerstand w und der Stromstärke i durch die Gleichung

$$u = -\frac{dp}{di} = -\frac{d(e-iw)}{di} = -\frac{de}{di} + \frac{d(iw)}{di} = w + i\frac{dw}{di} - \frac{de}{di}$$

verbunden ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass die beiden zur Verwendung gelangenden Ströme wenig von einander verschieden sind. Haben die beiden Stromstärken eine endliche Differenz, so geht die Gleichung über in

$$u = w + i_1 \cdot \frac{w_1 - w}{i_1 - i} - \frac{e_1 - e}{i_1 - i} = w_1 + i\frac{w_1 - w}{i_1 - i} - \frac{e_1 - e}{i_1 - i}.$$

Da alle bisherigen Methoden 2 Stromstärken erfordern, so gilt diese Gleichung für alle Methoden, auch die Uppenborn's. Es kann nun als feststehend angesehen werden, dass die elektro-

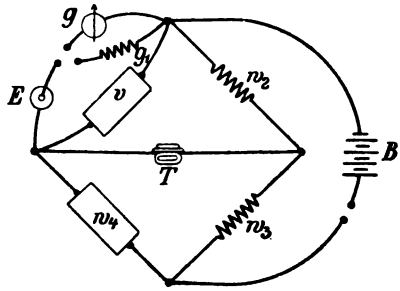


Fig. 68.

motorische Kraft von der Stromstärke unabhängig ist, dann fällt also das letzte Glied fort aus den Gleichungen. Dehnt man die Messung über den ganzen Bereich der Stromstärken aus, so kann man den wahren Widerstand berechnen durch Integration. Es ist nämlich:

$$\int_0^i u\,di = \Sigma i \cdot w = iw_i;\ \text{d. h. } w_i = \frac{1}{i}\int_0^i u\,di,$$

wenn w_i den Widerstand für die Stromstärke i bedeutet.

Um die Anwendung der 4 Elemente der Uppenborn'schen Methode zu vermeiden, wendet Frölich die durch Fig. 68 dargestellte an. Dabei bedeutet B eine Batterie, welcher der Arbeitsstrom entnommen wird; w_2, w_3 sind feste Widerstände, v und w_4 veränderliche Widerstandssätze, dann ist w_3 und w_4 so zu wählen, dass wenn v sehr gross oder ∞ ist, der Strom im zu bestimmenden Elemente E klein ist, w_2 wird nahezu gleich dem

Widerstande von E gewählt, g ist ein Torsionsgalvanometer, g_1 ein Widerstand gleich dem des Torsionsgalvanometers. In der Brücke liegt das Telephon. An die Stelle der von Kohlrausch verwendeten Induktionsströme tritt hier ein Batteriestrom, der durch ein rotirendes Kontaktrad alternirend geöffnet und geschlossen wird. Zunächst wird eingeschaltet hinter dem Elemente E der Widerstand g_1, dadurch bestimmt man den Widerstand w in E, dann wird statt g_1 das Galvanometer g eingeschaltet und man hat

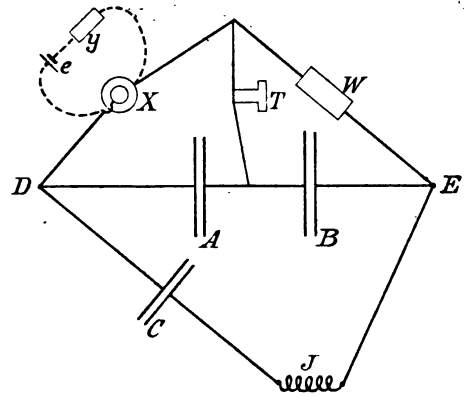


Fig. 69.

die Stromstärke. Durch Veränderung des Widerstandes v kann man alle möglichen Stromstärken durch das Element E senden. Aus der Integration der Werthe für u findet man endlich den wahren Widerstand w.

Den inneren Widerstand untersuchte Streintz[62]) nach einer der Frölich'schen ähnlichen Methode und fand: Der Widerstand eines Elementes bei der Entladung besitzt bei einer verhältnissmässig geringen Stromstärke ein Maximum, sinkt bei Zunahme der Intensität langsam bis zu einem Werthe, der der offenen Kette gleichkommt. Bei der Ladung ergiebt sich eine Abnahme des Widerstandes bei zunehmender Stromdichte bis zu einem Minimum, darüber hinaus, eine langsame Zunahme.

Diese Methode hat Streintz weiter ausgebildet zu einer Messung der Polarisation[63]) an einzelnen Metallplatten. Dabei

[62]) Wiedem. Annal. Bd. 49, p. 564. 1893.
[63]) Wiedem. Annal. Bd. 57, p. 711. 1896.

findet er das für den Widerstand der Polarisationszelle merkwürdige Resultat, dass bei anodischer d. h. Sauerstoff-Polarisation der Widerstand unregelmässig schwankt in relativ nahen Grenzen, dagegen bei der kathodischen, also Wasserstoff-Polarisation, der Widerstand mit zunehmender Stromstärke abnimmt.

175. Diese merkwürdigen Angaben wurden durch eine andere Methode von Nernst und Haagn genauer geprüft[64]). Diese Methode ist in Fig. 69 skizzirt und zeigt eine charakteristische Abänderung der Brückenmethode. J bedeutet ein Induktorium, dieses steht mit der Brückenverzweigung D und E unter Zwischenschaltung des Kondensators C in Verbindung; in die Zweige der Brücke sind die beiden Kondensatoren A und B auf der einen Seite, auf der andern das zu untersuchende Element X und der Widerstandssatz W eingeschaltet, die Brücke hat das Telephon T. Man kann auf diese Weise also zunächst X gänzlich stromlos messen. Legt man X aber in einen Nebenschluss (punktirt gezeichnet), welcher den Gesammtwiderstand y enthalte und entweder elektromotorische Kräfte e, die durch X Strom in bestimmter Richtung durchsenden, oder keine E. M. K. enthält, so dass der Strom von X selbst durch den Nebenschluss fliesst, so kann man X messen bei jeder beliebigen Strom-Richtung und -Stärke. Im ersteren Falle (ohne Nebenschluss) ist $X : W = B : A$, wo B und A die Kapazitäten der Kondensatoren bedeuten, deren Verhältniss nach der gewöhnlichen Kohlrausch'schen Methode bestimmt wird. Im zweiten Falle ist $\frac{1}{X_1} = \frac{1}{X} + \frac{1}{y}$; oder wenn y sehr gross gegen X, so ist $X = X^1 \left(1 + \frac{X_1}{y}\right)$.

Mit dieser Methode hat Haagn[65]) Widerstandsbestimmungen angestellt an Akkumulatoren. Durch diese ist zunächst meine Erklärung der Uppenborn'schen Beobachtung, dass die Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Stromdichte von den Koncentrationsänderungen herzuleiten sei, bestätigt. Die Streintz'sche Methode hat den Fehler, dass die Intensität des Stromstosses, welcher zur Messung dient, selbst abhängig ist von der Polarisation. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Dauer der Entladung ergiebt sich aus der Fig. 70, wo für einen Pollak'-

[64]) Zeitschr. für Elektrochemie II. p. 493. 1896.
[65]) Zeitschr. für Elektrochemie III. p. 421. 1897.

schen Akkumulator die Entladung mit 2,25 Volt und 0,0175 Ω begann; die Kurve 1 stellt die Zunahme des Widerstandes dar in Hundertstel eines Ω während der Entladung, die Kurve 2 stellt die gleichzeitige Stromstärkenabnahme dar von 0,67 Amp. bis 0,35 Amp. (die eingeklammerten Zahlen der Ordinate), Kurve 3 giebt ein Bild der Widerstandsabnahme beim Ladevorgang. Diese Kurven 1 und 3 sind typisch für die Bleiakkumulatoren. Haagn fand sie auch bei anderen Formen bestätigt. Aus der Form der Kurven glaubt er schliessen zu müssen, dass nicht nur die Konzentrationsabnahme der H_2SO_4 die Ursache ist, sondern ein besonderer Uebergangswiderstand. Er untersucht daher die beiden

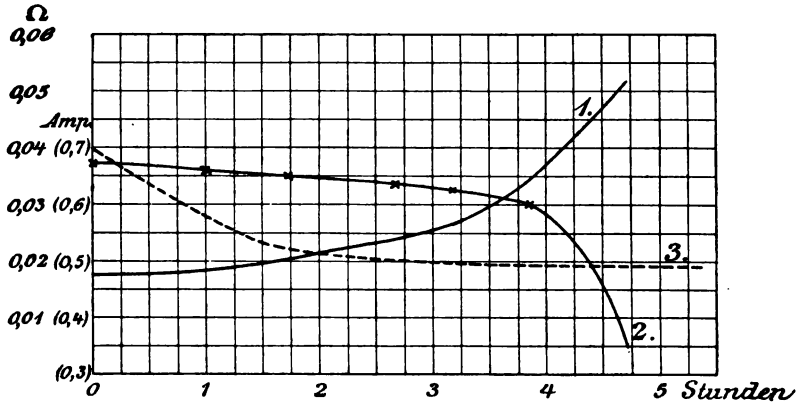


Fig. 70.

Bleiplatten gegen Zink und findet, dass besonders die Superoxydplatte bei starkem Verbrauch einen starken Uebergangswiderstand darstellt.

Zur Erklärung dieses „Uebergangswiderstandes" verweise ich auf die Untersuchung von Dolezalek (§ 177).

176. Einen erheblichen Einfluss auf den Widerstand hat jedenfalls die Koncentration der Säure, denn es ist seit langem nachgewiesen, dass der Widerstand der Säure bei zunehmender Koncentration zunächst einem Minimum zustrebt bei ca. 30procentiger Säure, dann bald steigt und das Maximum des Widerstandes $= \infty$ bei 100 % Säure erreichen würde. Da nun beim Laden die Koncentration zunimmt, aber immerhin bei gewöhnlichen Bleiakkumulatoren unter dem obigen Minimum bleibt, so müsste schon aus diesem Grunde der Widerstand bei der Ladung abnehmen

und umgekehrt steigen bei der Entladung. Neben diesem Einfluss auf den Widerstand des Elementes, hat man auch den Einfluss auf die E. M. K. zu berücksichtigen. Dieses ist von Gladstone und Hibbert untersucht[66]). Als Anode wurde eine mit Mennige beschickte Platte, als Kathode eine Bleiplatte verwendet. 1) Es wurden beide Platten in die gleiche Säure gethan, und zwar wählte man hierzu Säure zwischen den Procentgehalten 6,5 % bis 43 %, d. h. Dichten von 1,045—1,335, die E. M. K. der Zelle stieg von 1,887 V. bis 2,170 V., bei der Dichte 1,115 war sie 1,943 V. — 2) Die Kathode stand bei der ganzen Versuchsreihe in 14 % Säure (Dichte 1,098), die Anode war nach einander in Säure von 6,5 % bis 81 % oder nach der Dichte von 1,045—1,750 gebracht (für die Versuche mit stärksten Säuren wurde die negative Platte in 23 % Säure gebracht). Die E. M. K. stieg von 1,926—2,33 V.; bei 91,5 % Säure erhielten die Beobachter 2,44 V. Die von den Beobachtern hieran geknüpften theoretischen Bemerkungen haben für den heutigen Stand der Frage keine Bedeutung mehr, wir übergehen sie daher.

Die Abhängigkeit der E. M. K. vom Säuregehalt hat auch Heim untersucht[67]). Derselbe beobachtete eine Tudorzelle und eine Zelle der El. Pow. St. Co. Bei beiden ergab sich, dass die E. M. K. in Säure zwischen 18 %—35 % nahezu proportional der Dichtezunahme wuchs, von 10 %—18 % war die Zunahme etwas langsamer, die entsprechenden Werthe für Tudorzelle sind bei 10,1 % 1,980 V., bei 18,7 % 2,027 V., bei 34,6 % 2,145 V.

Eine grössere Zahl von Elementen hat Streintz geprüft[68]). Die Resultate von 12 untersuchten Tudorzellen lassen sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$E_z = E_0 + z \cdot \alpha,$$

wo E_z die E. M. K. beim Säuregehalt z bezogen auf 1000 Theile ist, und $E_0 = 1{,}850$ V. gesetzt wird; α ist eine Konstante, ermittelt zu 0,00057. Die Abweichungen der hiernach berechneten Werthe von E_z gegen die beobachteten betragen nur einige Promille, während der Säuregehalt von 5 % bis 60 % variirt ist.

Den Einfluss der Säure auf die E. M. K. hat ebenfalls Robertson[69]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

[66]) Elektr. Zeitschrift. 1892, p. 436.
[67]) Elektr. Zeitschrift. 1889, p. 88.
[68]) Wiedem. Annal. Bd. 46, p. 449. 1892.
[69]) Elektr. Zeitschrift. 1892, p. 98.

Er schliesst sich der Berthelot'schen Theorie der Zersetzung der Schwefelsäure an und stellt einmal die Verminderung der E. M. K. bei Anwesenheit von H_2O_2 fest, andererseits zeigt er, dass 1 % Natriumsulfid in der Säure genügt, dieselbe konstanter zu erhalten.

177. Unter Berücksichtigung der thermochemischen Verhältnisse betrachtet Dolezalek[70]) die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffekts der Akkumulatoren von der Koncentration. Die Anwendung der Thermodynamik auf die Vorgänge im galvanischen Element hat etwas Missliches, wenn nicht der Temperaturkoefficient des Elementes genau bekannt ist und beachtet wird. Auf die Bedeutung dieses Koefficienten hat zuerst v. Helmholtz aufmerksam gemacht. Die elektromotorische Kraft der Polarisation kann nur dann der Zersetzungswärme des Elektrolyten proportional sein, wenn die gesammte chemische Energie in elektrische übergeht; sobald aber sekundäre Zersetzungen vorkommen, ist das nicht der Fall, und eine Berechnung auf thermodynamischer Grundlage giebt dann falsche Werthe der E. M. K. Bezeichnen wir mit E die elektromotorische Kraft, mit q die Wärmetönung, mit T die absolute Temperatur, so wäre nach der Thomson'schen Regel, wonach jene Umsetzung der chemischen Energie in elektrische stets vollständig erfolgte, immer $E - q = o$. Helmholtz hat gezeigt, dass $E - q = T \cdot \frac{dE}{dT}$ ist; diesen Quotienten $\frac{dE}{dT}$ nennt man den Temperaturkoefficienten. Ist derselbe 0 resp. nahezu 0, wie z. B. beim Daniell'schen Element, so ergiebt die Berechnung der Wärmetönung die E. M. K. Da nun im Akkumulator nahezu $\frac{dE}{dT} = 0$ ist, so ergeben die Berechnungen aus der Wärmetönung nahezu die beobachteten Spannungsdifferenzen. Dieser Temperaturkoefficient ist nun von Streintz (l. c.) für Bleiakkumulatoren bestimmt und lässt sich innerhalb der Grenzen 1,9828—2,0105 V. durch die Gleichung:

$$\frac{dE}{dT} = 357.10^{-6} - 0{,}64\ (E - 1{,}998)^2$$

darstellen; er ist stets positiv und hat sein Maximum bei $E = 1{,}998$.

Nimmt man nun an, dass die chemische Veränderung im Akkumulator sich so darstellt, wie wir geschrieben haben, d. h.

[70]) Zeitschr. f. Elektrochemie IV. 1889, p. 349.

kurz: $PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = 2\,PbSO_4 + 2H_2O$ reversibel, so fragt sich, ob jene Abhängigkeit der E. M. K. von der Koncentration mit dem von uns behaupteten Vorgange in Uebereinstimmung ist. Zu dem Zwecke stellt sich Dolezalek vor, es seien 2 Akkumulatoren I u. II von verschiedener Säurekoncentration gegen einander geschaltet in einem Stromkreise, dann wird der Akkumulator mit stärkerer Säure den andern laden, alle Vorgänge im ersten Akkumulator werden also durch die des zweiten chemisch aufgehoben bis auf die Koncentrationsunterschiede, d. h. die ganze Sache wird so verlaufen, als ob $2H_2SO_4$ aus der ersten in die zweite Lösung und $2H_2O$ umgekehrt transportirt würden durch die E. M. K. = der Differenz der E. M. K. der beiden Ketten $= \varepsilon$. Da der Ueberführung einer Grammmolekel H_2SO_4 die Strommenge 96 540 Coulomb entspricht, so ist die Arbeit $E = \varepsilon \cdot 96\,540$. Diese Arbeit E ist folgendermaassen zu berechnen. Nach Thomsen[71]) ist die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a (g·Mol.) H_2SO_4 mit b (g·Mol.) H_2O gleich

$$w = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798a} \cdot 17\,860 \text{ cal.}$$

Mischt man einer solchen Lösung 1 g·Mol. H_2SO_4 zu, so hat man die Wärmemenge $v = \frac{dW}{da} = \frac{17\,860 \cdot b^2}{(b + 1{,}798a)^2} \cdot$ cal.; mischt man 1 g·Mol. H_2O zu, so hat man die Wärmemenge

$$u = \frac{dW}{db} = \frac{17\,860 \cdot 1{,}798a^2}{(b + 1{,}798a)^2} \text{ cal.}$$

Die in obigem Transport entwickelte Wärme ist gegeben durch die Beimischung von 1 g Mol. H_2SO_4 zu der Säure in II, weniger der Beimischungswärme von 1 g Mol. H_2SO_4 in I, vermehrt um die Beimischungswärme von 1 g Mol. H_2O zu I, weniger der Beimischungswärme von 1 g Mol. H_2O zu II; d. h. die Wärmetönung q ist erhalten durch: $q = v_{II} - v_I + u_I - u_{II}$.

Setzen wir dies in die v. Helmholtz'sche Gleichung ein $E = q + T \cdot \frac{dE}{dT}$ und bedenken, dass 1 Volt-Coulomb $= 0{,}239$ g·cal. ist, so ergiebt sich

$$\varepsilon = \frac{q}{23\,073} + T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

[71]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III. Leipzig 1885.

Noch auf andere Weise berechnet Dolezalek diese Wärmemengen durch die Destillationsarbeit für die H_2SO_4 und H_2O. Nun werden nach beiden Methoden die Differenzen der elektromotorischen Kräfte berechnet, nachdem sie gemessen sind. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist eine sehr gute, besonders für die zweite Methode. Dadurch glaubt Dolezalek den vollgültigen Beweis geliefert zu haben, dass nicht nur die von uns gegebene Gleichung die Vorgänge im Akkumulator darstellt, sondern auch, dass diese Bildungen von PbO_2 und $PbSO_4$ nicht sekundär, sondern primär sind; denn es muss nach obiger Darlegung der Vorgang im Akkumulator reversibel sein. Damit wären alle andern Theorien, welche die Bildung von PbO_2 resp. $PbSO_4$ durch sekundäre, nicht reversible Vorgänge erklären wollen, wie die Le Blanc'sche, die Darrieus'sche, die Elbs'sche als nicht zulässig zu betrachten, und es bleibt nur die Liebenow'sche Darstellung übrig. Dem wird man entgegenhalten, dass nach den Nutzeffektsmessungen der Akkumulator nicht reversibel zu sein scheint, da bekanntlich der Nutzeffekt nur etwa 75—90 % beträgt. Diesen Energieverlust will Dolezalek nun durch die Koncentrationsströme erklären, welche entstehen müssen durch die Koncentrationsverschiedenheiten der Säure in den porösen Platten und der freien Säure. Die Diffusion reicht bei der starken Elektrolyse nicht aus, die Koncentrationsunterschiede, wie sie bei der Ladung und Entladung in den Poren sich ausbilden, auszugleichen, es entstehen Koncentrationsströme. Die Arbeit, welche diese Koncentrationsströme leisten, ist gleich dem Energieverlust im Akkumulator. Diese Arbeit, d. h. die durch die Ströme erzeugte Wärmemenge ist ausgedrückt durch

$$e = C \cdot \frac{\gamma}{k} \cdot J^2 \cdot t \text{ Volt-Coulomb},$$

wo C eine Constante, γ ein von der Plattenkonstruktion abhängiger Factor, k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in den Poren, J die Stromstärke des Akkumulatorstromes, t die Zeit bedeuten. Danach würde bei gleicher Lade- und Entladestromstärke der Akkumulator mit maximalem Nutzeffekt arbeiten, wenn die Säure maximale Leitfähigkeit hätte. Das k ist nun freilich selbst wieder eine Funktion von J, aber in Annäherung kann man k als Konstante behandeln, dann würde sich $e = K \cdot J^2 \cdot t$ ergeben. In dieser Form findet Dolezalek eine gute Uebereinstimmung zwischen

seiner Rechnung und den bekannten Vergleichsmessungen an Correns- und Tudorzellen. Will man wirklich vergleichbare Angaben haben, so müsste allerdings der Temperatur, der Säure-Reinheit etc. eine grössere Sorgfalt gewidmet sein.

Auf die Abhängigkeit des Nutzeffekts von der Säure-Dichte geht in einem umfangreichen Vortrage Earle ein, indem er die Kurven für die E. M. K. bei verschiedenen Koncentrationen zeichnet, desgleichen bei verschiedenen Stromstärken; leider ist aus dem Referat nicht zu ersehen, welche Methoden Earle befolgt hat und ob er überhaupt selbst gemessen hat, oder welche Messungen er benutzt hat. Wir begnügen uns daher mit diesem Hinweis[72]). Im Wesentlichen wird durch die Dolezalek'sche Untersuchung die Ursache der Variabilität des Nutzeffekts richtig angegeben sein, und es ist erwünscht, wenn dessen Ergebnisse durch sorgfältige Messungen geprüft werden.

178. Neben dem Nutzeffekt, dessen Abnahme wesentlich aus der Abnahme der E. M. K. herzuleiten ist, interessirt besonders die Kapazität, d. h. die Anzahl Ampère-Stunden, welche dem Akkumulator entnommen werden können. Die Kapazität ist nun in noch höherem Maasse von der Stromdichte und der Säurekoncentration abhängig wie die E. M. K., wie es seit Langem bekannt ist. Da 1 Ampère in einer Stunde 3,87 g Blei abzuscheiden, resp. zu zersetzen im Stande ist, würde eine Platte, welche m g aktive Masse besässe, theoretisch $\frac{m}{3,87} = C$ Ampère-Stunden liefern müssen. Da weder die ganze Masse an der Entladung theilnimmt, noch bis zum völligen Erschöpfen entladen werden kann, und endlich die Kapazität von der Stromstärke abhängt, so schreibt Liebenow[73]) statt dieses theoretischen Werthes die Gleichung: $\frac{m}{3,87+\alpha i d} = \gamma \cdot C$, wo d die Plattendicke, γ und α Konstante sind.

Bei der Prüfung dieser Formel hat sich Liebenow mit dem Verhalten jeder einzelnen Platte beschäftigt, indem er die Stromstärke durch Einschalten einer grossen E. M. K. konstant erhält auch weit über die völlige Entladung des Akkumulators hinaus.

---

[72]) Electrician, 20. Sept. 1895.

[73]) Zeitschr. für Elektrochemie III. 1896, p. 71.

Dabei zeigt sich ein verschiedenes Verhalten der Bleischwammplatten und der Superoxydplatten in Bezug auf ihre Spannung; besonders tritt die lokale Bildung von Sulfat, welches nicht leitet, und die Wasserstoffokklusion in den Erscheinungen an der negativen Platte auf. — Diese Formel bewährt sich besonders bei schwachen Entladeströmen, natürlich ist sie nur für konstante Stromentnahme brauchbar. In der Praxis hat sie also wenig Bedeutung.

Aehnliches gilt von der älteren Formel, welche Schröder[74]) für die Zellen der Hagener Fabrik in deren Preislisten angewendet hatte: $C \cdot \sqrt[3]{J^2} = m$, wo m eine Konstante bedeutet.

Dieser letzteren Formel ähnlich ist die von Peukert aufgestellte. Peukert[75]) untersuchte selbst eine Correns-Batterie und fand bei

Entladestromstärke:	10	15	18	20	27,2	30 A
Kapazität:	198	146	153	130	120	110

Diese Tabelle genügt der Gleichung $J^n . t = \text{konstant}$, wenn J Stromstärke, t die Zeit und $n = 1{,}47$ gesetzt wird. Die Abweichungen sind jedoch recht bedeutend, so z. B. ist das Produkt für 15 A = 5,222, für 18 A = 5,952. Aus den Preislisten von Tudor, Pollak, Correns, Hagen, de Khotinsky, Gülcher berechnet Peukert dann die Werthe für Type

	E	ES	SK	R	H	Q	A	B	N	x	A	e. u. E
n =	1,35	1,48	1,36	1,51	1,72	1,64	1,39	1,39	1,55	1,55	1,38	1,36

Hat man für die Entladestromstärke J die Kapazität C, so ergiebt sich nach der Peukert'schen Gleichung für eine Stromstärke J_1 die Kapazität C_1 aus der Gleichung

$$C_1 = C \cdot \left(\frac{J}{J_1}\right)^{n-1},$$

da $C = J \cdot t$ ist.

Diese Peukert'sche Formel ist von Loppé durch Versuche[76]) an verschiedenen Typen geprüft worden; dabei zeigten

---

[74]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 587.
[75]) Elektr. Zeitschrift 1897, p. 287.
[76]) Assoc. Am. d. Ingén. Electr. 1897, Nr. 11.

sich Abweichungen bis 3%, wenn man für die verschiedenen Akkumulatoren folgende Werthe für n einsetzte:

Name	n	Name	n
Boese	1,55	Gülcher A	1,35
Epstein A	1,45	„ B	1,47
„ B	1,32	Mouterde, Chavand u. George.	1,40
„ M	1,58	Peyrusson	1,38
„ S	1,20	Soc. franc. de l'acc. Tudor.	1,40
F. Henrion	1,37	„ „ p. l. pulver. d. m.	2,00
Faure Sellon Volkmar A	1,58	Soc. d. travail élec. d. m.	1,26
Valls & Co. B	1,25	Soc. suisse (Pollak) R	1,53
„ „ „ C	1,36	„ „ „ SK	1,30

Die Formeln von Schröder und Peukert sind rein empirisch aus den Ergebnissen an einzelnen Platten abgeleitet, sie gehen auf das Wesen und die Ursachen der Kapazitätsschwankungen nicht ein, trotzdem haben sie für die Berechnung der für eine gleichmässige Belastung aufzustellenden Batterie Interesse, und es wird sich empfehlen, dass die Fabriken unter Beachtung dieser Beziehung ihre Preislisten anfertigen lassen. Gradezu mustergültig ist die Einrichtung daher in der Pollak'schen Preisliste. Die darin gegebenen Kapazitätscurven lassen übrigens auch erkennen, dass die Peukert'schen Zahlen für die verschiedenen Typen mit den Angaben der Fabrik nicht übereinstimmen. Den Versuch, der Abhängigkeit der Kapazität von der Stromstärke näher zu kommen durch theoretische Ueberlegung, hat Liebenow gemacht[77]). Er geht von der Thatsache aus, dass ein Akkumulator, der mit einer Stromstärke i während einer Zeitdauer $t_2 - t_1$ entladen ist, nach einiger Zeit sich wieder erholt und dann imstande ist, von neuem einen wenn auch kleinen Reststrom zu entsenden. Nur wenn man mit unendlich schwachen Strömen entlädt, erhält man die gesammte vorhandene Elektricitätsmenge aus dem Akkumulator. Bestimmt man diese maximale Zahl Ampèrestunden mit E_m und subtrahirt davon die wirklich entladenen Ampèrestunden $= \int_0^h i\,dt$, so findet sich nach einiger Zeit eine Anzahl E_t von Ampèrestunden, welche entladen werden können, und es bleibt dann auch noch ein Rest de_t von Kapa-

[77]) Zeitschr. f. Elektrochemie IV. 1897, p. 58.

zität, der z. Th. nach nochmaliger Erholungspause entladen werden kann, so kommt Liebenow zu der Gleichung:

$$E_t = E_m - \int_0^t i\,dt - \int_0^t de_t.$$

Dieser Rest de_t hängt erstens ab von der Zeit dt, zweitens von der Stromstärke, der er zwar nicht proportional ist, aber wir können ihn einer Funktion von i proportional setzen, endlich ist er abhängig von der seit der Entladung verstrichenen Zeit τ. Man kann daher $de_t = \varphi(i) \cdot f(\tau) \cdot dt$ setzen. Dadurch erhält man:

$$E_t = E_m - \int_0^t \left(i + \varphi(i) \cdot f(\tau)\right) dt.$$

Geht man bis zur gänzlichen Entladung mit konstantem Strom vor, so ist $E_t = 0$; i und $\varphi(i)$ sind konstant und für τ ist t zu setzen, dann folgt:

$$i \cdot t = \frac{E_m}{1 + \frac{\varphi(i)}{i} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t f(t) \cdot dt \cdot}$$

Durch Beobachtungen stellt Liebenow nun fest, dass innerhalb weiterer Grenzen, wie sie in der Praxis nur selten überschritten werden dürften, $i \cdot t$ sich darstellen lässt in folgender Form:

$$i \cdot t = \frac{E_m}{1 + \frac{a}{t^n}} = \frac{E_m}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}}$$

Soll diese empirische Formel mit obiger übereinstimmen, so müsste

$$\frac{\varphi(i)}{i} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\,dt = a \cdot t^{-0,5} \text{ sein, also } \frac{\varphi(i)}{i} = \text{konstant} =$$

$$c \int_0^t f(t)\,dt = \frac{a}{c} \cdot t^{0,5}, \text{ also } f(t) = \frac{a}{2c} t^{-0,5}.$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Formel für $E(t)$, so ergiebt sich

$$E(t) = E_m - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i \cdot dt.$$

Analog lässt sich auch der Ladungsvorgang betrachten. Da die Formel im allgemeinen Falle auch nicht berechenbar ist, so hat man auch hier nur annäherungsweise eine Lösung des Problems und es bleibt nach wie vor eine Aufgabe, die Beziehung zwischen Kapazität und Stromstärke zu ermitteln.

179. Die Erscheinung des Erholens der entladenen Akkumulatoren lässt sich unter Zuhülfenahme der Dissociationserscheinungen und der Gaspolarisation zunächst wenigstens qualitativ erklären. Eine quantitative Messung liegt meines Wissens bisher nicht vor, sie würde nach der von Salomon[78]) benutzten Methode zur Bestimmung des Reststromes bei der Polarisation wohl durchführbar sein. Einmal wird bei schneller Entladung die Koncentration im Innern der Platte nicht durch die Diffusion mittels der Poren in gleicher Schnelligkeit mit der Koncentration des freien Elektrolyts sich ändern. Diese Koncentrationsgegenkraft wird mit fortschreitender Entladung steigen. Andererseits wird, sobald ein grösserer Theil der Oberfläche bereits in $PbSO_4$ umgewandelt ist, die Zersetzung des Elektrolyten wenigstens theilweise so erfolgen, wie in einer Zersetzungszelle mit indifferenten Elektroden. Die Ionen bilden mit den Elektroden Doppelschichten, welche der Stromarbeit entgegengesetzt wirken. Wird die Zelle jetzt geöffnet, so wird erstens die Diffusion die Koncentrationsströme aufheben, andererseits werden[79]) die auf der Elektrode gelagerten Ionen sich entweder lösen oder an den Elektroden reducirend wirken. Tritt Gasentwicklung ein, so sind die Polarisationserscheinungen an den Platten selbstredend wesentlich nur der Belegung mit den Sauerstoff- und Wasserstoff-Ionen zuzuschreiben.

Auch bei der Ladung zeigt sich der schädliche Einfluss der Gasbildung an den Elektroden. In mehreren Versuchsreihen ergab sich, dass, sobald Gasentwicklung eintrat, die Uebereinstimmung der beobachteten Werthe des inneren Widerstandes W mit den aus der Formel $E = E' - J \cdot W$ berechneten aufhörte.

Aus verschiedenen Versuchen, auch denen von Streintz und Aulinger, folgt, dass die elektromotorische Kraft von Bleisuperoxyd und reinem Blei in Schwefelsäure = 2,2 Volt ist. Zeigt sich also bei der Ladung und Entladung eine höhere oder niedrigere Kraft, so kann das nur von einer Veränderung der Elektroden herrühren. Welcher Art diese ist, wird in dem einzelnen Falle schwer zu sagen sein. Durch die gleichartige Wirkung der bei der Ladung an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffbelegungen wird zunächst nach dem Auf-

[78]) Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 24, p. 55. 1897.
[79]) Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandlungen I, p. 823.

hören der Ladung eine höhere elektromotorische Kraft bis zu 2,9 Volt beobachtet werden können. Nachdem die Wasserstoffbedeckung beseitigt ist und die Kraft das normale Maass, 2,2 Volt, erreicht hat, wird durch eine theilweise Oxydation der negativen Elektrode die Kraft auf 2 bis 1,9 Volt sinken und sich ziemlich lange konstant erhalten, bis durch die im entgegengesetzten Sinne stattfindende Belegung beider Platten mit Gasen der scheinbare Verfall eintritt. Wenn dies im Allgemeinen der Verlauf ist, so erfordert jeder einzelne Fall doch seine specielle Untersuchung; denn durch die verschiedenen, möglichen, sekundären Vorgänge an beiden Platten kann eine derartige Wirkung an einer von beiden oder an beiden Elektroden stattfinden, dass dadurch die Erscheinung sehr komplicirt wird.

Für die praktische Verwerthung ergeben sich nun aus der Ueberlegung, dass die freien elektrolytischen Gase an den Elektroden nicht fruchtbar sind, sofort eine Reihe von Vorschriften, welche die möglichst hohe Ausnutzung des Akkumulators bezwecken. Das Auftreten freier Gase wird immer dann erfolgen, wenn die entwickelte Ionenmenge für die Oberfläche zu gross ist. Daraus folgt, dass die Stromdichte unter einer gewissen Grenze bleiben muss, besonders gilt dies für den Schluss der Ladung, während zu Beginn derselben die Platten eine grosse Ionenmenge aufzunehmen im Stande sind. Schon aus Hallwachs' Zahlen ergab sich, dass bei einer bestimmten Kraft ein Maximum des Nutzeffekts erzielt wurde, wenn nämlich die Intensität des Stromes zwischen 4 und 11 Ampère lag. Für jedes Element hängt das wesentlich von der Plattengrösse ab. Daher ist für jede Plattenform eine bestimmte Ladungs- und Entladungsspannung die normale. Wird mit stärkerem Strom gearbeitet, so wird der Nutzeffekt geringer, ebenso bei schwächerer Stromstärke.

In gleicher Weise wird nach Oxydation der positiven und Reduktion der negativen Platte der ladende Strom freie Gase an den Elektroden anhäufen, die in ihrer Existenz eine hohe Gegenkraft darstellen; da sie aber nach Aufhören der Ladung selbst unthätig sind, wird die Energie, welche zur Erzeugung der Gase nothwendig war, verloren sein. Man hat also mit dem Laden aufzuhören, wenn diese Gasentwicklung in grösserem Maasse, das sogenannte „Kochen", eintritt.

Man hat früher vielfach die Vorschrift gegeben, man solle von Zeit zu Zeit die Akkumulatoren „überladen", d. h. stunden-

lang die Gasentwicklung fortsetzen. Ein Grund für diese Vorschrift ist nicht einzusehen. Die für die Gasentwicklung gebrauchte Energie ist gänzlich nutzlos aufgewendet. Denn die Gase, die sich auf den Platten ansammeln und dort entweichen, sind ja grade ein Zeichen, dass die beabsichtigte Oxydation, resp. Reduktion eben nicht mehr stattfindet. Dagegen wirkt der an den Elektroden auftretende Gasstrom sogar schädlich, indem er die weiche aktive Masse durch Reibung zum Abfallen bringt; man beobachtet daher stets, dass in solchen Fällen das Elektrolyt trübe, resp. gefärbt wird durch diese abfallenden Massen. Dass dadurch der Nutzeffekt ungebührlich herabgesetzt wird, versteht sich von selbst, und es ist daher unberechtigt, wenn von interessirter Seite auf Grund der Ergebnisse solcher fehlerhaft behandelten Batterien ein Argument gegen die Akkumulatoren überhaupt abgeleitet wird[80]).

Die leichte Gasentwicklung ist im Akkumulator im Allgemeinen ein Zeichen dafür, dass etwas nicht in Ordnung ist. Sobald Mengen von Gas entwickelt werden, hat der Ladevorgang sein Ende. Findet die Gasentwicklung auch in ungeschlossenem Elemente statt, so ist sicher, dass eine „Lokalaktion" eingetreten ist. In der Regel wird diese, wenn nicht ein Kurzschluss zwischen 2 Platten die Ursache ist, in einer Verunreinigung der Säure zu suchen sein. Sind die geringsten Mengen „Metall" in der Säure, so müssen dieselben an die negative Elektrode wandern, dort bilden sie partielle Belegungen und sind nun in Verbindung mit dem Elektrolyt und der Elektrode ein primäres Element, welches der Polarität des Akkumulators entgegenarbeitet. Die Säure muss also vor allem von Metallresten gereinigt sein, das ist am bequemsten durch Schwefelwasserstoff zu erreichen. Lässt man in verdünnte Schwefelsäure Schwefelwasserstoff ein und lässt die Säure so ca. 24 Stunden stehen vor dem Filtriren, so werden wenigstens die Metalle, welche mit Blei in Schwefelsäure ein Element von der Ordnung Blei-Säure-Metall bilden, ausgefällt sein. Es gehört daher zu den berechtigten Forderungen aller Akkumulatorenfabriken, dass Metall-(besonders Arsen)freie Säure zur Füllung genommen werde.

---

[80]) Ueber die Bemerkungen von Ross in dieser Hinsicht und ihre Widerlegung siehe Hoppe: Akkumulatoren, II. Aufl. 217, p. 1892.

Es muss ferner betont werden, dass der beim Akkumulator nothwendig auftretende Verlust nach unserer Darstellung wesentlich abhängt von der Grösse des inneren Widerstandes im Element, es ist also Sorge zu tragen, diesen möglichst kein zu machen, was durch möglichst nahe Aufstellung der Elektroden und durch Vergrösserung der Platten erreicht werden kann. Wegen des Verbrauchs von Schwefelsäure während der Entladung darf jedoch der Säurevorrath nicht zu gering sein. Als Minimum rechnet man pro 1 Ampère St. ca. 25 ccm Lösung. Ein weiterer Punkt ist die langsame Oxydation der negativen Elektrode, wenn das Element geladen stehen bleibt. Wir haben schon hervorgehoben, dass durch diese Oxydation die elektromotorische Kraft unter den normalen Werth herabsinkt. Eine weitere Abnahme erfolgt durch die „Lokalaktion" an der positiven Platte, bei welcher Bleisulfat gebildet wird. Um beides möglichst zu vermeiden, muss Ladung und Entladung nur geringen Zwischenraum haben.

Unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln ist es Häberlein gelungen, Elemente, die nur kleine Elektroden hatten, doch mit einem Nutzeffekt von 87 bis 92% zu verwenden, und er meint, es sei durch Vergrösserung der Platten wohl möglich, auf 95% Nutzeffekt zu kommen. Im Experimentirzimmer wird diese Möglichkeit zugegeben werden können, allein in der Praxis wird schon diese Leistung von ca. 90% als eine günstige bezeichnet werden müssen. Denn wenn man auch nicht, wie es bei den Versuchen der französischen Kommission und bei Hallwachs' und Heim's Untersuchungen geschah, 12 Stunden, ja ganze Tage zwischen Ladung und Entladung liegen lässt, so wird doch immer ein grösserer Zeitraum zwischen der Ladung und Entladung liegen können, und in den meisten Fällen wird weder eine normale Ladung, noch eine normale Entladung stattfinden. Dadurch wird der Nutzeffekt, besonders bei Krafterzeugungsanlagen, wo die Stromstärken in ganz erheblichem Maasse schwanken, sehr herabgedrückt.

180. Um eine Berechnung der E. M. K. aus der Wärmetönung bei den verschiedenen Kombinationen eines Bleiakkumulators, eventuell unter Benutzung von Mangan zu ermöglichen, gebe ich die nachstehende Tabelle, deren Angaben ich Naumann's Lehrbuch entnehme[81]). Für die Art der Berechnung

[81]) Lehr- und Handbuch der Thermochemie von Dr. A. Naumann 1882.

verweise ich auf dies Lehrbuch, sowie auf die Arbeit Braun's[82]), die Lehrbücher von Thomsen[83]), Jahn[84]), Ostwald[85]), Nernst[86]), Plank[87]), Gibbs[88]) und die neueren Arbeiten von Jahn, welche zum Theil an anderer Stelle bereits citirt sind, über die Berechnung galvanischer Elemente. Die Wärmeentwicklung ist in Gramm-Kalorien gegeben. In neuerer Zeit wird oft die mittlere Kalorie nach Ostwald's Vorschlag benutzt, sie ist etwa 100,45 Gramm-Kalorien.

Reaktion	Wärmeentwicklung	Bemerkungen
H_2, O	68360	
H_2O, O	— 23070	Thomsen
$H_2O + O$	— 21600	Berthelot
H_2, O_2, Aq.	45290	
$O_2 + O = Ozon$	— 29600	
SO_2, O	32160	
SO_2, O, Aq.	71330	
SO_2, O_2, H_2	121840	
SO_3, H_2O	21320	
H_2SO_4, Aq.	17860	
SO_3, Aq.	39170	
S, O_2	71070	
S, O_4, H_2 Aq.	210760	
Pb, O	50300	
Pb, Br_2	64450	
Pb, Br_2, Aq.	54410	Das Bromid als Lösung
Pb, Cl_2	82770	
Pb, Cl_2, Aq.	75976	Das Chlorid als Lösung
Pb, O_2SO_2	145130	
Pb O, 2 HCl	56830	
Pb O, 2 HBr	65630	
Pb O, 2 HCl Aq.	22190	
Pb O, 2 HBr Aq.	25750	
Pb O, SO_3 Aq.	23500	Das Sulfat völlig niedergeschlagen
Pb, O, SO_3 Aq.	73800	
Pb, O, 2 HCl Aq.	16790	Das Chlorid völlig niedergeschlagen
Pb, O, 2 HCl Aq.	15390	Das Chlorid bleibt in der Lösung
Pb O, $2NHO_3$ Aq.	17770	
Pb O, $2C_2H_4O_2$ Aq.	15460	

[82]) Wiedem. Annal. Bd. 5, 182, 1878; Bd. 16, p. 561, 1882.
[83]) Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882—86.
[84]) Die Grundsätze der Thermochemie. Wien 1892.
[85]) Allgemeine Chemie, Bd. 2, 1. Theil. 1893.
[86]) Theoretische Chemie. Stuttgart 1893.
[87]) Grundriss der Thermochemie. Breslau 1893.
[88]) Thermodynamische Studien. Herausgegeb. v. Ostwald. 1892.

Reaktion	Wärme-entwicklung	Bemerkungen
Pb, O, $N_2 O_5$ Aq.	68070	
Pb, O_2, $N_2 O_4$	109510	(Lösungswärme —7610)
Pb, O_2, $2SO_2$, $4H_2 O$	145490	(„ —8540)
Pb, S	20400	
Pb $N_2 O_6$ Aq., $S H_2$ Aq.	11430	
Pb O, C O_2	22580	
Pb, O_2, C O	139690	
Mn, O, $H_2 O$	94770	
Mn, O_2, $H_2 O$	116280	
Mn, O_3, SO_4, $4H_2 O$	190810	
Mn, O_2, SO_2, $5H_2 O$	192540	
Mn, Cl_2	111990	
Mn Cl_2, Aq.	16010	Lösungswärme
Mn SO_4 $4H_2 O$, Aq.	1770	„
Mn SO_4 $5H_2 O$, Aq.	40	„
Mn, O, SO_3 Aq.	121250	Sulfat in wässriger Lösung
Mn, Cl_2, Aq.	128000	Chlorür

B. Versuchsresultate an einzelnen Typen.

a) Die Akkumulatoren der El. Power Storage Comp.

181. Diese Zellen sind zunächst von der Ausstellungskommission in Wien[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen. Zwei Elemente, jedes aus 18 Platten bestehend und von dem Gesammtgewicht 43 kg, wurden der Prüfungskommission übergeben als „vollständig geladen". Sie wurden sofort entladen mit 30 Ampère Stromstärke, und ergab das erste 1,15 Stundenpferdekraft, das zweite 1,08 Stundenpferdekraft. Darauf wurden beide von der Kommission in 27 Stunden 13 Minuten mit einer anfänglichen Stromstärke von 21,65 Ampère und am Schluss mit einer Stärke von 11,1 Ampère geladen. Die Klemmenspannung war zu Anfang der Ladung 4,33, zum Schluss 4,66 Volt. Die Ladungsarbeit belief sich auf 2,4 Stundenpferdekraft.

Drei Stunden nach Vollendung der Ladung begann man mit dem Entladen und setzte es 15 Stunden 25 Minuten fort mit einer anfänglichen Stromstärke von 29,6 Ampère und einer Spannung von 4,14 Volt. Zum Schluss betrug die Stromstärke 25,8

[1]) Das Certifikat ist abgedruckt in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885, Bd. 29, p. 584.

Ampère und die Spannung 3,78 Volt. Dabei wurden 2,14 Stundenpferde wieder erhalten.

Das Güteverhältniss beträgt danach 89 %. Für die Berechnung des Nutzeffektes müsste der Widerstand gemessen sein und zu der Ladungsarbeit $\int J^2 \cdot W \cdot dt$ hinzugefügt werden. Es wurde jedoch die Arbeit gemessen durch die Stromstärke J und die Klemmspannung E', also die Arbeit = $J \cdot E'/736$ gesetzt.

182. Nach Angaben von Zacharias[2]) wurde eine Anzahl Zellen (wieviel ist nicht angegeben) jede mit einem Plattengewicht von 12 kg während $5^1/_2$ Stunden geladen mit der anfänglichen Stromstärke 29,96 Ampère, während der letzten zwei Stunden ging dieselbe allmählich auf 27,82 Ampère herunter, die Spannung betrug für jede Zelle 2,4 Volt. Das Entladen erfolgte in 3 Stunden mit einer anfänglichen Stromstärke von 55,64 Ampère, die nach 15 Minuten auf 47,08 herabsank, um nach Verlauf von weiteren $^3/_4$ Stunden auf 45 Ampère zu fallen. Mit diesem Werthe blieb die Stromstärke etwas über eine Stunde konstant und sank im Verlauf der letzten Viertelstunde ziemlich schnell von 43,44 auf 41,9 Ampère. Die Spannung jeder Zelle betrug durchschnittlich 1,9 Volt. Die mittlere Stromstärke war 29,15 Ampère und die Spannung während der Ladung 2,4 Volt; für die Entladung sind die Mittelwerthe 45,79 Ampère, resp. 1,9 Volt. Daraus folgt, dass 90 % der Ampèrestunden und 72 % elektrische Energie wieder gewonnen wurden.

183. Rühlmann[3]) giebt in seinem ausführlichen Aufsatze über die Akkumulatoren der El. Pow. Storage Comp. für eine Zelle des Typus 15 L vom Gesammtgewicht 50 kg folgende Tabelle:

Stromstärke	Spannung	Ampère-Stunden	specif. Gewicht	Widerstand in Ohm	Energie in Voltampère	Wirkungsgrad
	Am Schluss der Ladung					
30	2,28	403	1,210	0,0012	919	91% Stundenampère
	Am Schluss der Entladung					
37	1,88	367	1,150	0,0028	719	77% Voltampère

Freilich hat Rühlmann die Beobachtungen nicht selbst gemacht, sondern sie dem Beobachtungsjournal der Fabrik in Millwall entnommen, doch scheinen die Zahlen zuverlässig zu sein.

[2]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 184.
[3]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 404.

Als Resultat der jahrelangen Prüfung an Tausenden von Zellen ergiebt sich nach jenem Journal ein Wiedererhalten von 85 bis 90 % Ampèrestunden und 74 bis 80 % Voltampère. Für 1 kg Elektrodengewicht kann man bei dieser Type 6 bis 7 Ampèrestunden rechnen, bei einer mittleren Spannung von 2 Volt. Bei den Platten der S-Type erhält man fast die doppelte Kapazität, dafür sind sie aber auch nicht so dauerhaft wie jene. Ueberhaupt kann man Beanspruchung und Dauerhaftigkeit in gewissem Sinne als entgegengesetzte Ziele betrachten. Beim Entladen soll man, um letzterer Anforderung zu genügen, nicht unter eine Spannung von 1,88 Volt herabgehen, während für die möglichst grosse Ausnutzung natürlich bedeutend grössere Spannungsverluste noch ruhig angesehen werden müssen.

184. W. Kohlrausch untersuchte[4]) die von dem Licenzinhaber für Deutschland, S. L. Huber, konstruirten Akkumulatoren, welche sich von den englischen nur durch Anwendung des Julien'schen Metalls aus 4 % Antimon und 96 % Blei für die Konstruktion der Gerippe der positiven Platten unterscheiden. Da dies für die Arbeit des Akkumulators gleichgültig ist, so ist der von Kohlrausch erhaltene Werth direkt auch für die El. Power Storage Company-Akkumulatoren gültig. Es waren dies Akkumulatoren, wie sie Huber für den Strassenbahnbetrieb konstruirt hat, vom Gesammtgewicht 12,5 kg, mit 7 positiven und 8 negativen Platten von 15×15 qcm Oberfläche. Der normale Ladungs- und Entladungsstrom betrug 20 Ampère, also die Stromdichte $20/31{,}5 = 0{,}635$ Ampère pro qcm; das spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure nach geschehener Ladung soll 1,2 sein. Sechs solcher Zellen lud Kohlrausch einige Wochen alltäglich mit 20 Ampère und entlud sie bald nach der Ladung mit einer mittleren Stromstärke von 21 Ampère. Die Stromstärke beobachtete er an einem Federgalvanometer. Die Klemmenspannung war bei Beginn der Ladung 2,1 Volt, zum Schluss 2,35 bis 2,4 Volt, dann trat Gasentwicklung ein, und die Ladung wurde abgebrochen. Jetzt zeigte die offene Zelle nach wenigen Minuten 2,1 Volt. Zu Beginn der Entladung war die Spannung 2,05 Volt in der offenen Säule und 1,95 in der geschlossenen, sie fiel Anfangs sehr langsam, während 3 Stunden 20 Minuten auf 1,85 Volt, um von da an schneller zu fallen. Bei 1,75 Volt wurde die Ent-

[4]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 228.

ladung beendet, dann zeigte die offene Säule wieder 1,9 Volt. Geladen wurde im Mittel 260 Minuten lang, entladen 238 Min. Während der Ladung gebrauchte der Akkumulator 89,8 Ampèrestunden und 196,2 Voltampère-Stunden. Die Entladung zeigte 81,4 Ampèrestunden und 153,7 Voltampère-Stunden. Es sind also 90,7 % Ampèrestunden und 78,4 % Voltampère wieder erhalten. Kohlrausch nennt beides Nutzeffekt! Der innere Widerstand war unter 0,0074 Ohm. Als Kapazität giebt Kohlrausch 12 bis 13 Stunden-Voltampère pro kg. Elektrodengewicht an.

185. Einer recht ausführlichen Untersuchung hat Ayrton[5]) in Verbindung mit anderen die Zellen der El. Power Storage Comp. unterworfen; sie erstreckte sich auf 20 Zellen der Type von 1888, jede Zelle enthält 2 positive und 3 negative Platten von 23,5×23,5 cm. Das Gewicht der ganzen Zelle war 27,906 kg.

Die Akkumulatoren wurden durch automatische Umschalter ohne Unterbrechung mit dem konstanten Ladestrom von 9 Ampère geladen und mit 10 Ampère konstant entladen. Als Ladungsgrenze wurde 2,4 Volt als Maximalspannung bestimmt, die Entladung wurde bei 1,8 Volt selbstthätig unterbrochen. Durch diese automatische Ein- und Ausschaltung war es möglich, die Akkumulatoren ohne besondere Wartung in Dauerbetrieb zu nehmen, indem nach beendeter Ladung ohne Weiteres die Entladung begann und umgekehrt. Anfangs zeigten die Zellen so erhebliche Residuen früherer Ladung, dass Wirkungsgrade über 100 % und Nutzeffekte von nahezu 100 % beobachtet wurden. Erst nachdem viele Tage fortgesetzt geladen und entladen war, nahmen die Zellen einen gleichmässigen Charakter an, so dass nun die Entladezeit gleichmässig $10^h\ 10^m$, die Ladezeit $11^h\ 37^m$ betrug, dann erhielt Ayrton durch Integration der Spannungskurve den Nutzeffekt 87,4 %, den Wirkungsgrad 97,2 %. Ayrton untersuchte nun die Wirkung der Ruhepausen, während welcher die Zellen geladen standen. Dabei zeigte sich, was ich schon oben auseinander setzte, dass die Platten zum Theil entladen werden (die sogenannte stille Entladung), gleichzeitig aber ergab sich, dass dieselben durch solche Ruhepausen leiden, indem nicht sofort ihre ursprüngliche Nutzeffekthöhe wieder erreicht wird, sondern erst nach mehrfachem Formiren der Nutzeffekt

[5]) Elektr. Zeitschrift 1890, pp. 496, 509 u. 520.

wieder hergestellt werden kann. Aber trotz des wiedererlangten hohen Nutzeffekts erlitt die Kapazität, sowohl in Bezug auf die Ampèrestunden, als auch auf die Energie, eine dauernde, sehr erhebliche Reduktion durch solche Pausen. Diese Erscheinung macht es sehr wahrscheinlich, dass die stille Entladung durch eine „Lokalaktion" in der Platte selbst entsteht, in Folge deren sich eine Sulfatschicht unter der Superoxydschicht bildet, diese würde theilweise ein Abblättern der aktiven Masse bewirken, theils ein tieferes Eindringen der Ladung verhindern. Leider hat Ayrton diese Frage nicht weiter erörtert, durch eine sorgfältige Wägung der Platten hätte sich hierüber wahrscheinlich schon ein Urtheil ergeben. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Resultate der Beobachtung zusammengestellt:

Entladung			Ladung			Resultat	
Dauer h m	Ampèrestunden	Wattstunden pro Zelle	Dauer h m	Ampèrestunden	Wattstunden pro Zelle	Wirkungsgrad %	Nutzeffekt %
10 12	101,9	201,7	11 38	104,5	230,7	97,2	87,4[1])
10 0	100	196	11 31	103,8	228,2	96,4	85,8[2])
9 8	91	176,7	10 45	96,8	213,2	94,1	82,8[3])
8 24	82,6	161,3	9 36	86,2	190,5	95,8	84,7[4])
5 21	53,3	104,1	6 30	58,5	128,3	63,6	56,4[5])
7 6	76	149,5	8 12	78,3	173,5	97,1	86,3[6])

Anmerkungen. [1]) Zellen im normalen Zustand.

[2]) Nach 10tägiger Ruhe längere Zeit formirt.

[3]) Nach 12tägiger Ruhe länger formirt.

[4]) Nach 16tägiger Ruhe formirt bis zum Eintritt konstanter Verhältnisse.

[5]) Nach 16tägiger Ruhe erste Entladung und darauf folgende Ladung, das angegebene Resultat ist das Verhältniss von der ersten Entladung nach der Ruhe zu der letzten Ladung vor der Ruhe.

[6]) Die Zellen sind jetzt wieder so lange formirt, dass konstante Verhältnisse vorliegen.

Es mag nochmals darauf hingewiesen werden, dass stets bei 2,4 Volt Spannung die Ladung als beendet anzusehen ist, während die Entladung bei 1,8 Volt aufhört. Lässt man die Zellen in ungeladenem Zustande stehen, so ist das noch vielmehr verderblich, indem nun eine erheblich längere Zeit erforderlich ist, um die normale Spannung bei der Ladung wieder zu erreichen.

Auch auf die Temperatur und den Widerstand erstreckt sich die Ayrton'sche Untersuchung. Es ergiebt sich, dass die Tem-

peratur während der Ladung wächst, während der Entladung fällt, und zwar um ca. 0,7 bis 1,3° Celsius. Für die normale Ladestärke von 9 Ampère ergab sich als mittlerer Widerstand 0,0045 Ω, für die Entladestärke von 10 Ampère nur 0,0038 Ω. Der Widerstand ist jedoch nicht gleichmässig; bei der Ladung beginnt er mit 0,0035, geht auf 0,0025 herunter, um von der zweiten Ladestunde an erheblich zu steigen, bis zum Schluss der Ladung 0,311 erreicht wird. Bei der Entladung beginnt er mit 0,0039, um sich dann längere Zeit nahezu auf 0,0035 zu halten, und nimmt gegen Ende der Entladung zu bis 0,0055 Ω. In Bezug auf die Methode der Messung muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

b) Die Akkumulatoren von Farbaky und Schenek.

186. Die Akkumulatoren sind den Faure-Sellon-Volckmar-Zellen ungemein ähnlich, daher sind die Güteverhältnisse dieser ziemlich dieselben wie bei jenen. Ausser von den Erfindern[6]) sind die Akkumulatoren von A. v. Waltenhofen[7]) untersucht. Erstere erzielten bei einem Akkumulator von 15 kg Gesammtgewicht, welchen sie mit 24,22 Amp. luden und mit 5 Amp. entluden, nur 53,2 % Ampèrestunden, die Ladung umfasste 435,79 Ampèrestunden, die Entladung 232 Ampèrestunden. Als sie dagegen mit 15 Ampère die Ladung und mit ebenso starkem Strom die Entladung ausführten, wobei die Stromstärke schliesslich bis auf 10 Ampère sank, erhielten sie 95 % Ampèrestunden. Ein Herabgehen bis auf diese Stromstärke ist aber in der Praxis ausgeschlossen. Dieser kommen die Versuche von A. v. Waltenhofen nahe, welcher die Entladung nur bis zu einer Spannungsabnahme von ca. 7 % trieb. Dabei erhielt er ca. 91 % Ampèrestunden und ca. 78,5 % Voltampèrestunden wieder. Die Kapazität wird auf 15 Ampèrestunden pro kg Plattengewicht angegeben.

Von Waltenhofen benutzte zu seinem Versuche 26 Zellen, deren Platten 55 × 30 qcm Fläche hatten. In jeder Zelle befanden sich 7 positive und 8 negative Platten. Die Batterie nahm in $10^1/_2$ stündiger Ladung 1119,21 Ampèrestunden und 65 090,53 Voltampèrestunden auf. Bei der darauffolgenden Entladung in

---

[6]) Dingler, Polyt. Journ. 1885, Bd. 257, p. 357.
[7]) Zeitschrift für Elektr. Wien 1886, p. 242.

$6^1/_2$ Stunden wurden 1026,95 Ampèrestunden und 51 237,68 Volt-Amp.-St. wieder erhalten, dabei sank die Spannung von 51,4 Volt auf 47,3, d. h. um 7,97 %. Der Wirkungsgrad ist demnach in diesem Falle 91,75 % Amp.-St. und 78,71 % Volt-Amp.-St.

In einem zweiten Versuch mit denselben Zellen ergab sich bei elfstündiger Ladung eine Aufnahme von 1121,86 Ampèrestunden und 65 034,90 Volt-Amp.-St. Die Entladung dauerte wiederum $6^1/_2$ Stunden und lieferte 1019,90 Ampèrestunden und 51 081,27 Volt-Amp.-St., wobei die Klemmenspannung von 51,5 Volt auf 47,7, d. h. um 7,88 % sank. Danach wären 90,9 % Ampèrestunden und 78,5 % Volt-Amp.-St. wieder erhalten. Der innere Widerstand war stets unter 0,001 Ohm.

Es kommen diese v. Waltenhofen'schen Zahlen also den von Kohlrausch für die El. Power Storage Comp.-Akkumulatoren erhaltenen sehr nahe, und ist nicht zu bezweifeln, dass beide Arten gleiche Wirkungsgrade haben innerhalb der Grenzen, wie sie bei den Verschiedenheiten der Platten ein und desselben Fabrikanten auch vorkommen.

Später hat v. Waltenhofen auch die dünnplattigen Akkumulatoren von Farbaky und Schenek mit gothischen Gittern einer Untersuchung unterworfen[8]). Das Plattengewicht dieses aus 5 positiven und 6 negativen Platten bestehenden Akkumulators betrug 15,5 kg, die mittlere Kapazität betrug 175 Ampèrestunden. Da diese Zellen besonders zu dem Zweck gebaut sind, starke Entladungen zu liefern, so wurde der Akkumulator mit einem Strom von 60,73 Ampère entladen, die Spannung fiel in 2 St. 10 Min. nur um 11 %, dabei gab der Akkumulator 132 Amp.-St. und 261 Volt.-Amp.-St. ab bei einer Stromdichte von 3,9 Amp. für 1 kg Plattengewicht. Das ist eine Stromdichte, wie sie sonst nur den Planté'schen Zellen und den analog gebauten zugemuthet werden darf. — Ein anderer dünnplattiger Akkumulator mit kleinen Dimensionen der Platten, nämlich von 0,6 × 26,0 × 14,5 cm Grösse, und einem Plattengewicht von 21,30 kg lieferte 68 Minuten lang bei einer Spannungsabnahme von ca. 10 % einen Strom von 100 Amp., d. h. eine Stromstärke von nahezu 4,7 Amp. für 1 kg Plattengewicht.

187. Aus der schon erwähnten Monographie Schenek's[9])

[8]) Zeitschrift für Elektr. Wien 1887, p. 305.

[9]) Konstruktion und Wirkungsweise der Akkumulatoren von Schenek. Berlin u. Budapest 1890.

heben wir folgende Resultate hervor, die auch mutatis mutandis für andere Akkumulatorensysteme Bedeutung haben. Zunächst ist zu beachten die schädliche Wirkung zu starker Ladungsströme und des Ueberladens, ferner der Verlust von Energie durch die Ruhepausen, freilich haben die Erfinder denselben nach 55tägiger Ruhe nur zu 37,1 % bestimmt, nach Ayrton's Experimenten sollte man mehr erwarten. Als Elektrolyt empfiehlt Schenek 30-procentige Schwefelsäure gegenüber der sonst gebrauchten 10procentigen. In Bezug auf die chemischen Wirkungen ist der Verfasser der Ansicht, dass sich bei der Entladung nur auf der negativen Platte $PbSO_4$ bilde, während auf der positiven PbO_2 zu PbO reducirt werde, so dass sich der Zustand des Elementes in folgender Form darstellt, im entladenen Zustand: — $PbSO_4 + H_2O + H_2SO_4 + PbO$ +; im geladenen Zustand: — $Pb + H_2SO_4 + H_2SO_4 + PbO_2$ +. Dass und weſshalb wir dieser Ansicht nicht sind, haben wir oben auseinander gesetzt. Auch die + Platte bekommt während der Entladung einen Ueberzug von $PbSO_4$, der nicht erst in der nach der Entladung eintretenden Ruhepause sich bildet.

Die Kapazität eines Akkumulators nimmt ab bei wachsender Intensität des Lade- und Entladestroms über eine gewisse Grenze hinaus, sie hängt ebenfalls von der Dicke der Platten ab, so zwar, dass, je dicker die Platten sind, um so geringer die Intensität des Ladestroms sein muss, um die chemische Wirkung hinlänglich tief eindringen zu lassen. Auch ist die Kapazität am grössten, wenn die Säure das specifische Gewicht 1,223—1,256 hat. Ferner zeigt sich als günstigste Disposition, wenn das Säurevolumen gleich dem Volumen der Platten ist.

Zur Bestimmung des Endpunktes von Ladung und Entladung verwirft Schenek mit Recht die von anderer Seite empfohlene Beobachtung des „Kochens", indem dieses sehr unsicher zu bestimmen ist. Einige Gasblasen entweichen immer, besonders Wasserstoff, hört man dagegen erst auf zu laden, wenn mächtige Gasblasen aufsteigen, so hat man schon einen grossen Theil des Ladestroms nutzlos verbraucht. Auch die Bestimmung der Dichtigkeit des Elektrolyts ist bei grossen Batterien zu mühsam, dagegen empfiehlt sich die Spannungsmessung. Als Ladegrenze stellt Schenek die Spannung von 2,33 Volt, für die Entladung 1,9 Volt als Grenze auf. Bei Einhaltung dieser Grenzen ergaben sich folgende Resultate:

Ladung Stromstärke	Entladung Stromstärke	Wirkungsgrad in Amp.-St.	Nutzeffekt in Wattstunden
12 Amp.	16 Amp.	91,52%	82,71%
25 „	25 „	90,80 „	76,17 „
50 „	50 „	89,68 „	73,00 „
75 „	75 „	87,45 „	70,47 „

Der niedrige Nutzeffekt erklärt sich bei den starken Strömen nicht nur durch die Grösse der Gasentwicklung und die dadurch bedingte Unfähigkeit der Platten, diese Gase aufzunehmen, sondern auch durch die schnelle Zersetzung der in die Platten eingedrungenen Säure. Diese in den Platten eingeschlossene, sowie die an der Plattenoberfläche anliegende Schicht wird durch den starken Strom so schnell ihres Sulfatgehalts beraubt, dass eine völlige Ersetzung durch intakte Säure nicht stattfindet, es reducirt sich daher der Procentgehalt der Säure in und an der Platte. Sobald man nun den Strom unterbricht, tritt durch Diffusion die Ersetzung des Sulfatgehalts wieder ein, damit steigt die Spannung wieder, das Element erholt sich.

Als Beispiel führe ich folgende Zahlen an. Ein 21,3 kg schwerer Akkumulator wurde in 78 Minuten mit 100 Amp. entladen von 1,95 Volt auf 1,75 Volt Spannung. Als jetzt die Stromstärke durch Einschalten eines Widerstandes auf 50 Amp. gebracht wurde, stieg die Spannung in 10 Minuten wieder auf 1,88 Volt, um erst nach 38 weiteren Minuten auf 1,78 Volt herunterzugehen. Reducirte man die Stromstärke nun auf 10 Amp., so stieg in 4 Stunden die Spannung auf 1,96 Volt und konnten mit dieser Stromstärke dem Element noch 115 Amp.-Stunden entnommen werden.

Auch untersuchte Schenek die sehr schädliche Beimischung des Arsen, welche sich so häufig in der Schwefelsäure findet. Das Arsen wird auf dem weichen Blei der negativen Platten sehr schnell niedergeschlagen und erzeugt hier eine Lokalaktion, wodurch der Akkumulator von selbst schnell entladen wird.

In Bezug auf die Ladestärke findet Schenek, dass zu Beginn der Ladung mit $^1/_2$ Amp. pro 1 kg Elektrodengewicht, zum Schlusse mit $^1/_3$ Amp. geladen werden soll, resp. mit 0,3 bis 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter Oberfläche der positiven Platten. Für die Entladung soll die Stromstärke $^2/_3$ Amp. pro 1 kg Elektrode betragen. Auf die Dauer dürfen diese Grenzen nicht über-

schritten werden. Um sich nun bei einer Arbeitsbatterie zu überzeugen, dass jede Zelle in Ordnung ist, genügt es nicht, die Spannung der Batterie zu messen. Sind z. B. 54 Akkumulatoren vorhanden, so ist die Ladung normal beendet bei 126 Volt Spannung, dabei kann aber eine oder eine Anzahl von Zellen erheblich niedrigere oder höhere Spannung als 2,33 Volt haben. Es ist daher nöthig, von Zeit zu Zeit jede einzelne Zelle zu prüfen, was durch eine kleine Glühlampe, die 2 Volt erfordert, oder durch ein auf Zehntel geaichtes Voltmeter (Weston-Apparate) leicht geschehen kann. Das Anbringen von selbständigen Ausschaltern bei den Grenzspannungen und von Sicherheitsschaltungen für zu starke Ströme ist selbstverständlich ausserdem erforderlich.

c) Die Akkumulatoren von Reckenzaun und Julien.

188. Durch v. Waltenhofen sind auch die speciell für Strassenbahnzwecke konstruirten Akkumulatoren von Reckenzaun und von Julien geprüft[10]). Im Reckenzaun'schen Akkumulator, auf welchen sich die folgenden Angaben beziehen, haben die elf positiven und zwölf negativen Platten bei einer Dimension von $0{,}37 \times 16{,}5 \times 21{,}4$ cm ein Gewicht von 23,9 kg. Von Waltenhofen setzte die Entladung fort, bis das specifische Gewicht der Säure von 1,184 auf 1,121 gesunken war. Die anfängliche Polspannung betrug bei offener Kette 1,99 Volt und ging auf 1,87 zurück. Die Stärke des Entladungsstromes schwankte zwischen 18 und 20 Amp. Die Entnahme betrug 171,29 Amp.-St. und 329,15 Wattstunden. Die darauf folgende Ladung erforderte, um die Dichte der Säure wieder auf 1,184 zu bringen, 189,86 Amp.-St. und 404,86 Volt-Amp.-St. Es würde sich also ein Güteverhältniss von 90,2 % und ein Nutzeffekt von 81,3 % ergeben. Wenn die Klemmenspannung bei geschlossenem Strom und ebenso dessen Stärke gemessen wurde, ergab sich ein Güteverhältniss von 89,3 % Amp.-St. und ein Nutzeffekt von 80,85 %.

189. Der Julien'sche Akkumulator, welcher in 3 Zellen je 6 positive und 6 negative Platten von den Abmessungen $0{,}4 \times 17{,}3 \times 17{,}3$ cm enthielt, hatte ein Gesammtplattengewicht von 32,55 kg, für jede Zelle also 10,9 kg. Bei einer nicht vollständigen Ladung und Entladung ergab sich das Güteverhältniss zu 89,7 %, der Nutzeffekt zu 83,4 %. Die drei Zellen wurden

[10]) Centralbl. für Elektr. 1888, p. 158.

hintereinander geschaltet, dann entladen mit einer anfänglichen Klemmenspannung von 6,18 Volt und einer Stromstärke von 31,1 Amp. Nach 3 Stunden betrug die Spannung 5,7 Volt, die Stromstärke 27,4 Amp.

An 5 grossen Julien-Zellen zu 9 positiven Platten hat Prescott[11]) Versuche angestellt, doch scheinen dieselben nicht gerade hervorragende Ergebnisse geliefert zu haben. Drei dieser Zellen waren mit Säure zu 15° Baumé, 2 mit solcher zu 23° Baumé gefüllt, und diese Dichtigkeitsverschiedenheiten sollen keinen Einfluss gehabt haben? Das ist nach Ayrton's und Schenek's Untersuchungen nicht sehr wahrscheinlich. Auch wurde bei den meisten Versuchen das Laden trotz heftiger Gasentwicklung noch eine halbe Stunde bis zu mehreren Stunden fortgesetzt.

Ausführlichere und zuverlässigere Versuche sind von Gérard im Auftrage der Antwerpener Ausstellungskommission an Julien-Zellen vorgenommen mit 24 Akkumulatoren, à 7 positive und 6 negative Platten. Jede Zelle hat ein Gewicht von ca. 4,25 kg. Die Säure war 15procentig. Der Ladungsstrom schwankte zwischen 4 und 6 Amp., der Entladungsstrom zwischen 2,2 und 5,7 Amp. Als Mittel aus 20 Ladungs- und Entladungsversuchen ergiebt sich für alle 24 Zellen für die Ladung:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Energie in PS
10,33	3,92	50,29	2,4897
	für die Entladung der Batterie		
6,55	4,721	46,4	2,9202

Daraus folgt ein Nutzeffekt von 77,18 %.

190. Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der von v. Waltenhofen untersuchten Zellen von Farbaky und Schenek, Reckenzaun und Julien in den hauptsächlichsten Punkten:

	Farbaky u. Schenek	Reckenzaun	Julien
Elektrodengewicht (inkl. Verbindungen)	15,5	29,9	10,9
Säure (in Litern)	3,5	4,85	1,56
Kapazität in Ampèrestunden	175	215	100
Stromdichte	1,09	0,75	0,8
Abnahme der Klemmenspannung in drei Stunden in %	7,88	8,16	7,77
Anzahl der Platten { positiv	5	11	6
Anzahl der Platten { negativ	6	12	6

[11]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 77.

d) Die Elwell-Parker-Zellen.

191. Diese sind von Preece[12]) in dauerndem Betriebe untersucht. Sie wurden zur Beleuchtung eines Hauses verwendet und durchschnittlich jede Woche zweimal geladen, um dann in Zwischenräumen allabendlich entladen zu werden. Es ist daher der erhaltene Nutzeffekt kein sehr hoher. Es waren 24 Zellen zu einer Batterie vereinigt und wurden geladen mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. für ein Quadratdecimeter Fläche, entladen mit einer Stromdichte von durchschnittlich 0,15 Amp. Die Spannung einer Zelle war im Mittel bei der Ladung 2,25 Volt, nach beendeter Ladung zeigte dieselbe für die offenen Zellen 2,05 Volt und bei der Entladung im Mittel 1,9 Volt. Die Ladung dauerte 3 bis 4 Stunden. Die Angaben Preece's über den inneren Widerstand sind wohl unrichtig, denn die Veränderung desselben mit wechselnder Stromstärke ist zu gross. Preece hat offenbar die Gegenkraft der Polarisation als Widerstand gemessen, wie das ja seit Fechner's berühmten Untersuchungen oft geschehen ist.

e) Die Akkumulatoren der Elektriciteits-Maatschappij (System de Khotinsky).

192. Das ältere System dieser Akkumulatoren[13]) ist von Professor Dietrich in Cannstatt bei Stuttgart und Prof. Obermayer in Wien untersucht, und endlich liegen von der Frankfurter Gasgesellschaft über eine dort gemachte Anlage die Beobachtungsresultate vor. Bei den Versuchen Dietrich's ergab sich für einen Akkumulator von $16^1/_2$ kg Gesammtgewicht und einer anfänglichen Spannung von 1,95 Volt beim Fortschreiten der Entladung bis auf 6 % Spannungsabnahme ein Wiedergewinn von 71 % Voltampère.

Bei den ein Jahr späteren Messungen von Obermayer beträgt der Wirkungsgrad 90 % Stundenampère und 74,3 % Voltampère. Da die Frankfurter Anlage in dauerndem Betrieb war, sind die Resultate, welche hierbei gewonnen sind, für die Praxis die wichtigsten. Die Akkumulatoren waren in Holzkästen mit Bleifütterung von 52 cm Länge, 52 cm Breite, 7 cm Höhe,

---

[12]) Electrical Review Bd. 16, p. 487.

[13]) Zeitschrift d. V. deutscher Ingenieure 1887, Bd. 31, p. 24.

eingebaut, die Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. von 1,16 vor der Ladung. Geladen und entladen wird jeder Akkumulator mit 10 Ampère, beim Laden war die Klemmenspannung 2,5 Volt (wohl zum Schluss?), beim Entladen 2 Volt und wurde fortgesetzt bis zum Abfall auf 1,8 Volt, die Ladezeit übersteigt die Entladezeit um 10 %. Daraus würden 90 % Stundenampère, aber nur 68,4 % Voltampère als Nutzeffekt folgen; rechnen wir jedoch nicht 2,5 Volt als mittlere Ladungsspannung, sondern 2,35, da die Zelle zu Anfang der Ladung nach anderweiten Angaben circa 2,2 Volt besitzt, so erhalten wir circa 72,8 Voltampère.

Die Fabrik garantirt jetzt bei richtiger Behandlung 75 % Voltampère.

Die neuen Typen des Bleistaub-Akkumulators zeigen eine ausserordentliche Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber übermässigen Beanspruchungen. Eine Zelle der Type B 31, für welche die Fabrik bei 150 A. Entladestrom 600 A. St. Kapazität garantirt bei 1,8 Volt Minimalspannung, gab bei dieser Beanspruchung 900 A. St. Kapazität. Dann wurden die Stromstärken in 3 auf einander folgenden Entladungen auf 180, 225 und 300 Ampère gesteigert, auch bei letzterer Stromstärke fand sich noch bis zum Spannungsabfall auf 1,8 Volt eine Kapazität von 600 A. St. Darauf entlud man mit 150 Amp. viermal hinter einander bis auf 0 V, dann blieb der Akkumulator drei Tage ungeladen stehen, um darauf fünfmal mit Stromstärken von 180—360 Amp. bis auf 0,320 V. entladen zu werden. Nach dieser Behandlung folgte eine normale Entladung mit 150 Amp. bis zum Spannungsabfall auf 1,76 V. und ergab 800 A. St. Kapazität. Nach einer Pause von 9 Tagen, wo der Akkumulator ungeladen gestanden, folgten 30 normale Entladungen mit dem gleichen Ergebniss wie die erste.

(Ueber weitere Versuche siehe auch die Ergebnisse der Prüfung in Karlsruhe.)

f) Die Brush-Akkumulatoren.

193. Neunzehn Brush-Akkumulatoren alten Systems, jeder vom Gesammtgewicht 45 kg [14]), wurden, zu einer Batterie hintereinander geschaltet, von der Prüfungskommission der Philadelphia-Ausstellung untersucht. Während zwölfstündiger Ladung ver-

[14]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 352.

brauchten die Akkumulatoren 562 200 Voltampère-Stunden, während der $4^1/_2$stündigen Entladung erhielt man wieder 390 455 Voltampère-Stunden bei einer Klemmenspannung von 1,8 Volt pro Zelle. Das giebt einen Wirkungsgrad von 69,5 %. Es ist nicht anzunehmen, dass dieser Werth zu niedrig ist, da man in Amerika dafür zu sorgen pflegt, dass nicht zu kleine Werthe erhalten werden.

194. Die neueren Zellen der Brush-Kompagnie sind nach den Faure'schen Mustern fabricirt. Eine Zelle hat eine positive und zwei negative Platten, erstere 2 cm dick, letztere 1 cm, die aktive Oberfläche beträgt 58 qcm und das Plattengewicht einer Zelle 12,7 kg. Diese Zellen sind von Higgins[15]) untersucht worden. Fünfzehn solcher Elemente hintereinander wurden während 3 Stunden mit einer mittleren Spannung von circa 34 Volt und einer mittleren Stromstärke von 11,3 Amp. geladen. Die Entladung erfolgt in 4,2 Stunden mit einer mittleren Spannung von 23,6 Volt und 10,07 Amp. Stromstärke. Die Spannung sank dabei von 26,4 auf 20,8 Volt, d. h. um 21,2 %! Bei diesem übermässigen Abfall betrug trotzdem die Kapazität nur 3 Ampèrestunden pro Kilogramm Elektrodengewicht. Diese Resultate sind Mittelwerthe aus 8 Beobachtungstabellen.

g) Die Tudor-Akkumulatoren.

(Fabrik Akt.-Gesellsch. vorm. Müller u. Einbeck in Hagen.)

195. Ueber diese Akkumulatoren ist vor Allem von W. Kohlrausch eine ausgedehntere Versuchsreihe angestellt[16]). Kohlrausch untersuchte zwei Zellen aus einer Batterie, welche vom 1. November 1881 bis 22. December 1887 unausgesetzt ohne Erneuerung in täglichem Betriebe gewesen ist. Jede Zelle enthielt 4 positive und 5 negative Platten vom Gesammtgewicht 13,6 kg. Die Gefässe nahmen 3,4 Liter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,115 auf. Die wirksame Oberfläche der positiven Platten betrug 12 qdm. Als normale Stromstärke für die Ladung sind 5 Ampère, für die Entladung 6,5 Ampère vorgeschrieben. Unter 34 Ladungen und Entladungen wurden 6 Versuche mit den normalen Stromstärken ausgeführt. Die Resultate dieser sind folgende, wobei zu beachten, dass zwischen Ladung und Entladung ein

[15]) Technology Quarterly. Boston 1887, I, p. 107.
[16]) In einem gedruckten Cirkular der Fabrik.

durchschnittlicher Zeitraum von 22 Stunden lag; sowohl während der Ladung, als auch während der Entladung wurde die Stromstärke stets in der normalen Höhe gehalten. Es war im Mittel:

Ladung			Entladung		
Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Aenderung der Spannung in Procent	Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Aenderung der Spannung in Procent
—	2,048	—	—	1,922	—
0,5	2,095	+ 2,3	0,74	1,928	+ 0,31
1,02	2,088	+ 1,95	1,47	1,923	+ 0,05
2,03	2,085	+ 1,8	2,20	1,917	— 0,26
3,05	2,090	+ 2,05	2,94	1,912	— 0,52
5,08	2,107	+ 2,88	4,41	1,893	— 1,5
7,11	2,140	+ 4,48	5,88	1,855	— 3,5
9,14	2,267	+ 10,7	6,98	1,763	— 8,3
10,16	2,340	+ 14,2	7,35	1,680	— 12,6

	Ladung	Entladung
Stromstärke in Ampère	5,0	6,5
Spannung in Volt	2,15	1,88
Ampèrestunden	50,8	47,7
Voltampèrestunden	109	90,0
Zeitdauer	10,16	7,35
spec. Gewicht der Flüssigkeit am Ende derselben	1,147	1,115
innerer Widerstand in Ohm	0,015	0,020
Stromstärke in Ampère per qm	0,417	0,542

Daraus folgt eine Kapazität in Ampèrestunden pro kg Plattengewicht für die Entladung = 3,5 und dessgleichen in V.-Amp.-St. = 6,6.

Berechnet man nach den chemischen Aequivalenten aus dem specifischen Gewicht der Säure und den Ampèrestunden den Chemismus der Entladung, so wird bei derselben fast ausschliesslich Bleisulfat gebildet, indem die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung nur 2 % beträgt. Nach diesen Versuchen ergab sich ein Wirkungsgrad von 94 % Ampèrestunden und 82,4 % Voltampèrestunden. Es sind von hohem Interesse für diese Akkumulatoren auch die Versuche über Dauerhaftigkeit. Sowohl der Ladestrom, als auch der Entladestrom wurden erheblich stärker genommen als die normalen Stromstärken, ohne dem Akkumulator zu schaden. Es wurde mit 50, ja mit 90 Ampère entladen, ohne dadurch irgend welche Zerstörung an den Platten hervorzurufen; schon bei dem nächsten, darauf folgenden, normalen Versuch ergab sich wieder der gleiche Nutzeffekt wie

vorher. Ja, als die Zellen bis auf eine Spannung von 0,2 Volt in viertägigem Schluss entladen waren, wobei die erste 74,9 Ampèrestunden und 130,5 Voltampèrestunden, die zweite 62,2 Ampèrestunden und 112,9 Voltampèrestunden hergegeben hatten, wurden in dem darauffolgenden normalen Entladungsversuch wieder 90 % Ampèrestunden und 80 % Voltampèrestunden erhalten.

196. Ueber die neueren Tudorzellen, welche in der Centrale Lyon aufgestellt sind, giebt Vitte für einen Monat folgende Betriebsergebnisse. In 26 Tagen wurden 2828 Kilowattstunden zur Ladung gebraucht und wieder erhalten 2477 Kilowattstunden, der durchschnittliche Nutzeffekt betrug also 87,5 % bei einer praktischen Kapazität von 150 Kilowattstunden und einer durchschnittlichen täglichen Beanspruchung mit 95,2 Kilowatt. Es ist schon darauf aufmerksam gemacht, dass das Ausfallen der Mennige aus den älteren positiven Platten und die dadurch bedingten schädlichen Folgen die Fabrik veranlasst haben, die Mennige-Auftragung ganz zu vermeiden und nur grosse Oberfläche reinen Bleies in der positiven Platte nach Planté'schem Verfahren zu formiren. Diese positiven Platten sind nun in der That sehr widerstandsfähig und vertragen die übermässigsten Beanspruchungen, so dass in der gegenwärtigen Zelle der Hagener Fabrik fast nur durch Hervordringen der Bleiglättefüllung aus den negativen Platten bei übermässiger Ladestromstärke die Zerstörung der Zellen bedingt wird.

Statt auf einzelne Laboratoriumsversuche verweise ich auf die zahlreichen praktischen Erfahrungen speciell mit diesen Zellen, nicht nur in stationärem Betrieb, sondern vor Allem auch in transportablen Batterien. Die Ergebnisse hierfür finden sich in dem Bericht über die Hannover'sche Strassenbahn.

h) Der Epstein-Akkumulator.

197. Der Epstein-Akkumulator ist von Ayrton[17]) einer Prüfung unterzogen. Erste Reihe: 2 Zellen in Glaskästen je mit einer positiven und 2 negativen Platten von folgenden Dimensionen. Glaskasten 6,396 kg, positive Platte 7,768 kg, 2 negative Platten 10,406 kg, Säure 11,599 kg. Die positive Platte maass 34,3 × 31,8, die negative 33 × 29,8. Geladen wurde höchst unregel-

[17]) Elektr. Zeitschrift 1892, p. 465.

mässig, nachdem die Platten 40 Stunden bis 17 Tage lang entladen gestanden, ebenso wurden zwischen Ladung und Entladung willkürliche Pausen gemacht; geladen wurde bis zu 2,5 V. Endspannung, entladen bis auf 1,8 V. Anfänglich betrug die Kapazität mit einem Entladestrom von 1,3 A. p. Quadratdecimeter positiver Plattenoberfläche 200 Wattstunden. Nachdem die Zellen durch fortgesetztes Ueberentladen und ungenügende Ladung heruntergebracht waren, dann neu formirt worden und nun mit 2,7 V. das Ende der Ladung festgesetzt wurde, während die Entladung wie früher war, so ergaben sich 217,8 Wattstunden. — Zweite Reihe: 2 Zellen in Holzkästen zu 3 positiven und 4 negativen Platten mit folgenden Dimensionen: Kasten 1,683 kg, 3 positive Platten 9,095 kg, 4 negative 8,256 kg, Flüssigkeit 4,581 kg; die positive Platte maass: $19^2/_3 \times 19$, die negative 20×19. Geladen wurde mit 30 A. bis zur Spannung 2,33 V., entladen mit 50 A. bis zur Spannung 1,8 V. Im normalen Zustande ergab sich: Ladung 76 A.St. 167 Wattstunden, Entladung 75 A.St. 140 Wattstunden, Güteverhältniss 98 %, Nutzeffekt 84 %. Nach verschiedenen schlechten Behandlungen, z. B. häufiges Stehenlassen in entladenem Zustande während 66 Stunden, Entladen bis auf 1,5 V. etc., zeigten die Zellen nach einigen normalen Behandlungen: Ladung 119 A.St., 274 Wattst., Entladung 110 A.St., 205 Wattst., Güteverhältniss 92,5 %, Nutzeffekt 74,6 %. Auch nach Entladung bis auf 0 V. erhielt man nach der folgenden Ladung wieder 100 A.St. für die Entladung. — Es war absichtlich bei diesen Versuchen der Wunsch, zu prüfen, was die Zellen vertragen könnten.

i) Lithanod-Zellen.

198. Wir fügen Angaben über die Lithanodbatterie an, welche von Henry Lea in Birmingham veröffentlicht sind[18]).

Lea arbeitete mit 3 Lithanod-Zellen, jede im Gesammtgewicht von 9,5 kg. Die Zelle enthielt 5 positive und 6 negative Platten, von denen die ersteren 3,08 kg, die letzteren 2,6 kg wiegen und $17,8 \times 10,2$ qcm Seitenfläche haben. Die durchschnittliche Leistung einer Zelle betrug etwas über 100 Ampèrestunden, und war das elektrische Güteverhältniss 91 %. Die Kapazität war pro 1 kg Gesammtgewicht circa 10 Ampèrestunden,

[18]) Electrical Review Bd. 21, p. 138.

pro kg Elektrodengewicht circa 18 Ampèrestunden und circa 39 Voltampèrestunden. Es wurde auch die Dauerhaftigkeit der Platten dadurch untersucht, dass sie einen Monat lang täglich nur halb geladen wurden, um bis zum Spannungsabfall auf 1,3 Volt entladen zu werden. Nach diesem Process zeigten sich die Platten unverändert gut. Der Erfinder Fitz-Gerald giebt selbst als Kapazität für einen Entladungsstrom von 0,446 Ampère 9,32 Ampèrestunden und bei einer Stromstärke von 0,64 Ampère 8,6 Ampèrestunden pro 1 Pfund der Platten an. Um die überlegene Kapazität seiner Platten zu zeigen, stellt Fitz-Gerald folgende Tabelle zusammen.

Name der Akkumulatoren	Kapazität per 1 kg Elektrodengewicht	
	Meter-kg	Volt-Ampère-Stunden
Planté	3664	10
Faure	5495	15
El. Pow. Storage Com. L .	14600	39,8
„ „ „ „ S .	9540	26
Lithanod (alte Form) . . .	12110	33
„ (neue Form) . . .	14671	39,16

k) Huber-Akkumulator.

199. Die zweite Form des Huber'schen Akkumulators mit der durchbohrten Füllmasse ist von Professor Weber in Neuchatel einer Untersuchung[19]) unterworfen. Der Akkumulator wog 10,5 kg und enthielt 5 positive und 6 negative Platten, jede 545 g schwer und von den Dimensionen 15,5 × 13,8 × 0,4 cm. Als normale Stromstärke für Lade- und Entladestrom giebt der Fabrikant 13 Ampère an. Bei diesen Stromstärken ergab sich bei einem Spannungsabfall von 4 bis 7 % ein mittlerer Wirkungsgrad von 97 % Ampèrestunden. Es folgte eine Reihe abnormer Entladungen bis zu 100 Ampère. Dabei fiel freilich eine ziemlich grosse Quantität, circa 200 g, aktiver Masse in Form feinen Pulvers zu Boden, allein eine Vernichtung der Platten fand nicht statt, und die Kapazität des Akkumulators blieb ziemlich dieselbe wie vorher. auf 1 kg Plattengewicht kamen 16,17 Ampèrestunden.

[19]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 219.

l) Kupfer-Zink-Akkumulator.

200. Die Akkumulatoren von Commelin, Bailhache und Desmazures sind von einer Marinekommission in Havre speciell für die Zwecke des unterseeischen Bootes „Gymnote" geprüft worden. Es wurden 564 Akkumulatoren, jeder vom Gewicht von 17,5 kg, untersucht, und zwar in vier verschiedenen Schaltungsweisen. Es wurde die Gesammtzahl zunächst in 12 Gruppen zu je 47 Zellen parallel geschaltet, dann 6 Gruppen zu je 94, drittens 4 Gruppen zu 141 Zellen und endlich 2 parallele Gruppen zu 282 Zellen. Die dadurch erreichte Geschwindigkeit steigt von der ersten bis zur vierten Schaltungsweise, die dritte gilt als die normale. In dieser Schaltung wurde mit 100 Amp. und circa 148 Volt in 23 Stunden die Batterie geladen. Die Entladung erfolgte in vierter Schaltungsweise mit 206 Amp. und 208 Volt, d. h. mit 58 Pferdekräften. Diese Kraft erhielt sich circa 3 Stunden konstant, in der vierten Stunde sank die Energie auf 54 und schliesslich auf 47 P.K.; da zeigten 20 Zellen Isolationsfehler. Der Wirkungsgrad soll 86,5 % Ampèrestunden betragen, der Nutzeffekt 65 %. Auf 37 kg Gesammtgewicht kommt danach eine Pferdekraftstunde. Diese letztere Angabe ist ja für die beregten Zwecke wichtig. Die lange Dauer der Ladung und der geringe Nutzeffekt werden für stationären Betrieb diese Akkumulatoren ausser Konkurrenz setzen, denn ein regelmässiger Betrieb lässt sich nach diesen Ergebnissen nicht erwarten.

Der Kupfer-Zinkakkumulator von Boettcher ist durch des Coudres[20]) untersucht mit folgendem Ergebniss. Eine Zelle war mit 15—20 A. geladen und gab die gesammte Strommenge bei 9 Ω äusserm Widerstand und nahezu konstanter E. M. K. = 0,86 V. wieder. Dabei konnte der Akkumulator Wochen lang unbenutzt stehen bleiben und lieferte auch bei kleinerem äussern Widerstand recht konstanten Strom, so dass er für Laboratoriumsversuche empfohlen wird.

m) Der Gülcher-Akkumulator.

201. An diesem Akkumulator hat Peukert in Braunschweig Messungen vorgenommen, deren Resultate in folgende Angaben zusammengefasst werden können[21]).

[20]) Elektr. Zeitschrift 1892 p. 316.
[21]) Elektr. Zeitschrift 1897 p. 156.

Der untersuchte Akkumulator von Type A_8 hat 3 positive und 4 negative Platten in einem Glaskasten von 9,5 × 15,5 × 21,5 cm und Gesammtgewicht 6,3 kg. Maximale Lade- und Entladestromstärke nach Angabe der Fabrik 7,5 A. Die Kapazität ist bei 6 stündiger Entladung 37 A.St., bei 8 stündiger 40 A.St., bei 12 stündiger 45 A.St. Während einer 4 stündigen Ladezeit wurde aufgenommen 38,18 A.St. und während einer $4^1/_2$ stündigen Entladung mit dem Spannungsabfall 2,026—1,8 wurden abgegeben 33,41 A.St., d. h. ein Güteverhältniss von 87,5 %. Dann wurde der Akkumulator unnormal entladen und ergab, ohne irgend welche Zerstörung zu zeigen, folgende Resultate.

Nicht normale Entladung.

Stromstärke im Mittel	Dauer der Entladung	Kapazität	Spannung zu Anfang u. Ende	Stunden seit der Ladung
12,39	2h 17	28,24	1,90 1,78	21
18,26	1h 15	22,82	1,90 1,78	1
19,41	1h 15	24,27	1,96 1,77	0, nach 2stündiger Ladung.
30, 5	0h 40	20,42	1,86 1,70	7
43,29	0h 20	14,43	1,81 1,68	63, nach Ladung mit 29 A. in 1 Stunde.

Darauf folgte eine stossweise Entladung, um die Verhältnisse im praktischen Betriebe bei Kraftstationen zu untersuchen.

30 Stunden nach normaler Ladung.

Zeit	Stärke	Spannung	Zeit	Stärke	Spannung
3h 10	0	2,020	4h 20	8	1,900
3 27	8,0	1,920	4 45	8	1,898
3 30	8,2	1,922	4 45	17	1,860
3 35	8,2	1,924	4 55	16	1,840
3 50	8,2	1,920	4 55	8	1,880
3 51	22,0	1,880	5 20	8	1,872
3 55	21,8	1,874	6 7	8	1,840
4	21,2	1,860	6 10	8	1,838
4	8,0	1,910	6 10	16	1,790
4 15	8,0	1,910	6 15	16	1,760
4 15	22,0	1,860	6 15	8	1,810
4 20	21,0	1,850	6 25	8	1,800

Abgegebene Ampèrestunden 28,2.

Der innere Widerstand des Elementes war 0,0126 Ω; die E. M. K. wurde für verschiedene Temperaturen von 0^0 bis 66^0 C. ermittelt und gab als mittleren Temperaturkoefficienten 0,00033 in Uebereinstimmung mit der Formel von Streintz. Nachdem der Akkumulator 14 Monate im Betrieb war, ergab sich bei einem nochmaligen Versuch Folgendes [22]): Entladestrom im Mittel 7,55 A., Anfangsspannung 1,98 V., Endspannung 1,84 V., Kapazität 34 A.-St. — Würde die Ladung nicht bis 2,7 V. fortgesetzt, wobei bereits ein intensives „Kochen" eintritt, so würde das Güteverhältniss ein viel günstigeres sein; dass das „Kochen" zwecklos ist, habe ich früher schon nachgewiesen.

Der schädliche Einfluss des Ueberladens zeigt sich in Bezug auf den Nutzeffekt auch bei den von Uppenborn an 6 transportablen Akkumulatoren Type A_6 vorgenommenen Messungen im Oktober 1897. Die Ladung begann mit 10,11 A. und 2 V., bei einem spec. Gewicht der Säure 1,14, und innerem Widerstand 0,00568 Ω, und wurde fortgesetzt in $10^1/_2$ stündiger Dauer bis 9,2 A., 2,73 V., spec. Gewicht 1,21, so dass 207,2 Wattstunden eingeladen waren. Die Entladung in 5 Stunden 50′ fand statt mit 13,8 A.—11,07 A.,2,095 V.—1,84 V. und dem anfänglichen Widerstand 0,00465 Ω, so dass 139,6 Wattstunden wieder erhalten wurden. Das Element zeigte eine Kapazität von 71,5 A.St. bei 12,25 mittlerer Stromstärke.

Die Widerstandsfähigkeit bei abnormalen Beanspruchungen ist eine sehr grosse. Ein Akkumulator, welcher durch ein grosses Kupfer-Voltmeter kurz geschlossen war, zeigte nachher die normale Kapazität, wie vorgeschrieben. (Nach einer zur Verfügung gestellten brieflichen Notiz von Prof. Förster.)

u) Versuchsergebnisse an den Pollak-Zellen.

202. Neben verschiedenen Versuchsresultaten in Fabriken interessirt vor Allem die von der elektrotechnischen Versuchsstation München vorgenommene Prüfung. Eine Zelle von der Type S_5, welche normal mit 24 A. geladen und mit 13,5—33 A entladen werden soll, wobei die Fabrik eine Kapazität von 135 bis 97 A.St. garantirt, wurde zunächst 6 Mal normal ge- und entladen, dann mit 5 facher Stromstärke entladen. Darauf folgten 2 normale Ladungen und Entladungen, dann liess man die ge-

[22]) Privatmittheilung an die Fabrik.

ladene Zelle 9 Tage stehen vor der Entladung. Es folgte eine Ladung mit sehr schwachem Strom und normale Entladung. Nachdem die Zelle darauf 22 Tage in eine Stationsbatterie eingeschaltet war und verschieden beansprucht wurde, folgte endlich wieder normale Ladung und Entladung. Das Ergebniss ist folgendes:

	Ladung.						Entladung.					
No.	Stromstärke in Amp.	Spannung Anfang	Spannung Ende	Spannung Mittel	Kapazität A. St.	Kapazität Wattst.	Stromstärke in Amp.	Spannung Anfang	Spannung Ende	Spannung Mittel	Kapazität A. St.	Kapazität Wattst.
1	20	2,10	2,29		125	275	20	2,02	1,73		122	237
2	20	2,10	2,32		121,5	267	20	2,03	1,73		126	244
3	20	2,20	2,29		117	257	20	2,02	1,73	1,94	125	242
4	20	2,10	2,26		115	253	20	1,99	1,73		119	231
5	20	2,10	2,26	2,20	110	242	20	2,02	1,73		118,5	230
6	20	2,10	2,26		102,5	226	20	2,00	1,73		104	202
7	20	2,10	2,27		121	266	114–90 20	1,875 1,905	1,53 1,73	1,80 1,88	80,5 33,2	145 62
8	20	2,10	2,29		122	268	20	2,05	1,73	1,94	140	272
9	20	2,10	2,25		114	250	20	2,02	1,73	„	120	233
10	20	2,10	2,25		121	226	20	1,99	1,73	„	106	206
11	4	2,01	2,13	2,10	130	272	20	2,04	1,73	„	126	244
12	20	2,10	2,20	2,17	131	284	20	2,00	1,73	„	133	258

Daraus folgt ein Güteverhältniss und Nutzeffekt, wie er in folgender Tabelle sich darstellt.

Nr.	Güteverhältniss	Nutzeffekt	Nr.	Güteverhältniss	Nutzeffekt
1	0,976	0,862	7	0,666	0,545
2	1,03	0,914	8	1,15	1,015
3	1,07	0,942	9	1,05	0,93
4	1,03	0,913	10	0,875	0,91
5	1,07	0,950	11	0,97	0,90
6	1,015	0,895	12	1,015	0,91

Bei normaler Beanspruchung beträgt also der Nutzeffekt 91,2 %.

Diese gleiche Zelle war dann von December 1893 bis März 1895 in ununterbrochenem Betrieb, indem dieselbe in die Lichtbatterie eingeschaltet wurde, danach ist sie von derselben Prüfungsstation folgendem Versuch unterworfen. Sie wurde aus der Lichtbatterie ausgeschaltet, völlig entladen und zweimal normal geladen und entladen mit folgendem Ergebniss.

Nr.	Ladung				Entladung				
	Stromstärke	Spannung	Amp. St.	Wattstärke	Stromstärke	Spannung	Amp. St.	Wattstärke	Nutzeffekt
1	24,2	2,20	163,5	361	22,4	1,92	167	321	89%
2	23,9	2,21	161	356	22,6	1,92	166	318	89,4%

Der mittlere Nutzeffekt von 89,2 % ist ein beachtenswertes Resultat, dabei überstieg die mittlere Kapazität von 166,5 A.St. die von der Fabrik garantirte um 39 %.

203. Auf der Karlsruher elektrotechnischen Ausstellung 1895 war eine Batterie von 60 Elementen mit 480 A.St. Kapazität in 3stündiger Entladung aufgestellt, worüber das Prüfungscomité ein Certificat giebt, leider ohne jegliche Versuchszahlen, dass die Batterie in unverändertem Zustande sich befunden habe. Eine am 1. Dec. 94 für die Centrale Hamburg gelieferte Batterie von 136 Zellen, Type S. 50 mit 1570 A.St. Kapazität in 3stündiger Entladung funktionirte Ende 1897 noch tadellos. Die in der Blockstation Zeil-Holzgraben in Frankfurt a. M. aufgestellte Batterie[23]), seit 1892 im Betriebe, ist seitens der Firma Schuckert nach $1^1/_2$jährigem Betriebe folgender Probe unterworfen: Entladung mit 150 A., Ladung mit 120 A., zweite Entladung mit 150 A. Für diese Stromstärken waren garantirt 450 A.St. Kapazität und 75 % Nutzeffekt. Es ergab sich: Bei Batterie I eine Kapazität von 562,5 A.St., ein Güteverhältniss von 97,5 % und ein Nutzeffekt von 83,6 %. Bei Batterie II eine Kapazität von 725 A.St., ein Güteverhältniss von 97,1 %, ein Nutzeffekt von 81,9 %. Also hat die Kapazität bei I um 25 %, bei II um 61,1 % zugenommen. — Die Pollak'schen Akkumulatoren sind demnach nicht nur von sehr hohem Nutzeffekt, sondern es zeigen diese Ergebnisse auch, dass die Fabrik sehr vorsichtig ist mit der Angabe über die Leistungsfähigkeit ihrer Zellen, da die wirklichen Resultate die vorher angegebenen bei Weitem übertreffen. Es ist übrigens bei den Pollak'schen Akkumulatoren wegen der Konstruktion der Platten eine natürliche Folge des im Gebrauch entstehenden tieferen Eindringens der chemischen Umwandlung, dass die Kapazität zunächst bis zu einem Maximalwerth steigt.

204. Eine interessante Vergleichung hat die Direktion der Badischen Staatsbahn angestellt, um sowohl für den Centralgüter-

[23]) Elektr. Zeitschr. 1894, p. 253.

bahnhof in Mannheim, wie für die Zugbeleuchtung geeignete Akkumulatoren zu finden. Es waren zu dem Zwecke eingeliefert Zellen von der Hagener Fabrik, von Kalk bei Köln und von Gelnhausen. Die Fabriken hatten für einen Entladestrom von 1000 Amp. bis zum Spannungsabfall auf 1,8 V. 3000 A.St. garantirt. Die von Kalk eingelieferten Zellen waren nicht fertig formirt worden, sie erreichten deshalb ihre volle Kapazität erst nach einiger Zeit in den Versuchen und traten erst am 25. Februar in die Beobachtung ein, während die andern schon vom 13. Febr. 1895 an untersucht waren. Die Kapazität war in normaler Entladung:

Zeitpunkt d. Messung.	Hagen i. W.	Kalk	Gelnhausen
bei der Einlieferung	3900 A. St.	2000 A. St.	3500 A. St.
16. März	3033 „ „	2583 „ „	3550 „ „
29. „	2500 „ „	2333 „ „	3250 „ „
20. April	3133 „ „	3484 „ „	4144 „ „

Zwischendurch waren abnormale Entladungen vorgenommen:

mit 1500 Amp. auf Spannungsabfall bis 1,8 V. erreicht in n Minuten

15. März 2175 A. St. in 88′ 1800 in 72′ 2500 A. St. in 100′

mit 2000 Amp. erreicht in 82 Minuten die Spannung

28. März 0,060 V. 0,280 V. 1,715

mit 4000 Amp. bis 1,7 V. Spannung

24. April 667 A. St. in 10′ 667 A. St. in 10′ 1667 A. St. in 25′

mit 5280 Amp. bis 1,66 V.

15. April 440 A. St. in 5′ 440 A. St. in 5′ 1320 A. St. in 15′

Nach Beendigung der Versuche wurden 10 % der Elektrodenplatten am 12. Mai aus den Zellen genommen, um einer genauen Besichtigung unterzogen zu werden. Die geringsten Aenderungen an den Platten zeigten die Kalker, nur 2 positive waren etwas gekrümmt, aber sonst tadellos, und 2 negative zeigten etwas hervorgequollene Füllmasse. Bei den Gelnhausener Platten war dagegen die Kapazität am grössten, und die Veränderungen an den Platten waren ebenfalls nicht sehr bedeutend. Es mag bei diesen Versuchen jedoch darauf hingewiesen werden, dass, wenn auch im praktischen Betriebe, besonders für transportable Elemente und für Kraftstationen, starke Unregelmässigkeiten in der Beanspruchung vorkommen, sie doch wohl nie zu solchen exceptionellen Schwankungen ausarten werden, wie sie bei diesen Versuchen absichtlich vorgenommen wurden.

205. Um eine Vergleichung der gangbarsten Typen unter den verschiedenen Fabrikaten zu ermöglichen, möge folgende Tabelle dienen über die Kapazitäten und Stromstärken, wie sie

von den Fabriken als normale verzeichnet sind. Da als mittlere E. M. K. pro Zelle etwa 1,9 V gerechnet werden darf, lässt sich für die Energie die zugehörige Zahl durch Multiplikation sofort finden. Ich bemerke ausdrücklich, dass die Zahlen aus den mir zugestellten Preisverzeichnissen entnommen, resp. berechnet sind. Ausser den für 3- und 5stündige Entladung verzeichneten Werthen sind bei den meisten Fabrikverzeichnissen die Kapazitätenangabe für ganze Stundenzahl von 1—10, resp. 3—12stündige Entladung gegeben. Für die Vergleichung der verschiedenen Typen werden die hier gegebenen Zahlen genügen. Im einzelnen Falle stehen die Verzeichnisse der Fabriken ja zur Verfügung.

Fabrik	Type	3stündige Entladung		5stündige Entladung		Maximaler Ladestrom Amp.	Gewicht einer Zelle inkl. Säure	Bemerkungen
		Kapazität Amp. St.	max. Stromstärke Amp.	Kapazität Amp. St.	Stromstärke Amp.			
Hagen i. W.	E 3	72	24	81	16,2	24	26,5	Wo nichts Besonders bemerkt ist, sind die Zellen für stationären Betrieb bestimmt.
„	E 10	240	80	270	54	80	81	
„	E 20	540	180	600	120	180	172	
„	E 40	1080	360	1200	240	360	366	
„	E 60	1620	540	1800	360	540	526	
„	E 360	8620	2873	9600	1920	2873	2747	
Dr. Wershoven . . .	A 3	63	21	75	15	21	41,6	
„	B 7	241	80	290	58	80	164	
„	C 8	555	185	675	135	185	347	
„	D 12	1662	552	2010	402	552	943,6	
Kalk b. Köln	A 3	76	25,5	90	18	18	38,2	
„	A 10	255	85	300	60	60	105,5	
„	A 20	516	170	600	120	120	213	
„	G 23	1107	369	1302	260	260	469	
„	N 26	2500	833	2943	589	589	1029	
Gelnhausen .	N 4	88	30	110	22	26	40	Die Ladestromstärke darf ausnahmsweise auf das Doppelte gesteigert werden.
„	N 10	266	89	328	66	77	96	
„	Y 10	533	178	658	132	154	203	
„	Y 19	1066	356	1316	263	306	361	
„	Y 28	1600	533	1973	365	459	524	
„	Y 43	2486	828	3070	615	713	803	
Zinnemann & Co. System Heyl	A 3	84	28	96	19	19	32	
„	B 10	450	150	610	122	122	127	
„	C 17	1200	400	1394	279	279	348	

Fabrik	Type	3stündige Entladung		5stündige Entladung		Maximaler Ladestrom Amp.	Gewicht einer Zelle in kl. Säure	Bemerkungen
		Kapazität Amp. St.	max. Stromstärke Amp.	Kapazität Amp. St.	Stromstärke Amp.			
Boese & Co. Berlin . . .	III	69	23	90	18	14	27	Gewicht nur für Platten und Säure ohne Gefäfs.
„	V	195	65	250	50	40	89,5	
„	X	390	130	500	100	80	161	
„	XX	780	230	1000	200	160	305	
„	XXV	1014	338	1300	260	208	388	
		6stündig		10stündig				
Gülcher . . .	A 4	50	8	57	5,7	10	7,8	
„	C 5	125	21	142	14,2	25	18,5	
„	E 6	300	50	342	37	60	41,5	
„	E 12	600	100	684	68,4	120	78,5	
„	4 E 10	2000	333	2280	228	400	282	
„	4 E 12	2400	400	2736	274	480	332	
		3stündig		5stündig				
Pollak	SK 4	80	27	95	19	20	32,5	Ausnahmsweise darf der Ladestrom den angegebenen vorübergehend um die Hälfte übertreffen.
„	S 11	305	101	395	69	72	112	
„	S 19	570	190	655	130	136	205	
„	S 32	1010	336	1160	230	240	360	
„	S 46	1480	494	1690	336	352	512	
„	S 70	2270	760	2610	522	544	784	
„	SG 900	4460	1479	5070	1013	1056	1512	
		in 2 Stunden		in 3 Stunden				Sogenannte Pufferbatterien, um übermäfsige Stromschwankungen auszugleichen. Es darf der Ladestrom ausnahmsweise auf das Doppelte des angegebenen steigen.
„	R 7	144	72	165	55	75	56	
„	R 27	730	365	840	280	375	300	
„	R 70	1976	988	2280	760	1020	784	
		3stündig		5stündig				
Correns . . .	H 4	72	24	90	18	18	39,2	
„	Q 6	240	80	270	54	54	85	
„	Q 12	480	160	540	108	108	177	
„	Q 20	800	266	900	180	180	283	
„	Q 61	2440	813	2745	549	549	782	
Lehmann & Mann . . .	F 3	63	21	78	15,6	17	25	
„	G 7	217	72,5	273	55	61	80	
„	H 10	470	156	580	116	128	165	
„	H 21	987	329	1218	244	268	242	
„	H 43	2021	674	2494	499	549	684	
Watt-Akkumulatoren .	H 2	90	30	120	24	30	36	

Fabrik	Type	3stündige Entladung		5stündige Entladung		Maximaler Ladestrom Amp.	Gewicht einer Zelle inkl. Säure	Bemerkungen
		Kapazität Amp. St.	max. Stromstärke Amp.	Kapazität Amp. St.	Stromstärke Amp.			
Watt-Akkumulatoren.	H 6	270	90	360	72	90	85	
„	J 6	540	180	720	144	180	166	
„	J 10	900	300	1200	240	300	305	
„	K 12	2700	900	3600	720	900	1170	
„	Stg 3	75	25	90	18	45	13	Transportabel mit Trockenfüllung, Type St 6 speciell für Strafsenbahnbetrieb verwendet.
„	Stg 8	200	67	240	48	120	28	
„	St 6	210	70	252	50	126	31	
„	St 12	420	140	504	100	252	56	
		4stündig		6stündig				
System Weise Göritzmühle	H 4	80	20	108	18	18	20,5	
„	W 2	240	60	324	54	54	59	
„	W 6	560	140	756	126	126	123	
„	W 12	1040	260	1404	234	234	221	

Transportable Akkumulatoren der Berliner Akkumulatorenfabrik, G. m. b. H.

Type	Kapazität	Stromstärke	Gewicht		Spannung
			Glasgefäfse	Hartgummi	
IV 7a u. b	5,5	1 Amp.	5,5	3,9	8 Volt
V 10a u. b	11	2 „	9,5	7,55	10 „
II 14a u. b	22	2 „	9,1	6,8	4 „
V 18a u. b	36	6 „	22,65	16,0	10 „
IV 22a u. b	50	9 „	21,2	17,49	8 „
V 24a u. b	56	5 „	33,0	28,5	10 „
III 30a u. b	100	10 „	31,6	27,1	6 „
II 47b	1000	100 „	—	124	4 „

206. Eine Angabe über die Kosten der Akkumulatoren unterlassen wir, da die Preise der Zellen Schwankungen unterworfen sind und thatsächlich eine geringere Rolle spielen als andere Faktoren. Denn wir sind mit Uppenborn der Meinung,

dass die Lebensdauer, die Sicherheit des Betriebes und die Sicherheit der von den Fabrikanten gebotenen Garantien bei Weitem die wichtigsten Punkte sind. Ob die Anschaffungskosten bei der einen Form 20 % höher als bei der andern sind, ist ziemlich irrelevant, wenn die höheren Preise durch längere und bessere Funktionirung ausgeglichen werden. Wir verweisen hierfür auf die Preisverzeichnisse der Fabrikanten. Auch ein Eingehen auf die von verschiedenen Seiten aufgestellten allgemeinen Rentabilitätsrechnungen halte ich für wenig lohnend. Je nachdem der Aufsteller einer solchen Rechnung für Gleichstrom oder Wechselstrom thätig ist, fällt die Rechnung zu Gunsten oder Ungunsten des Akkumulators aus, da in den Annahmen, welche einer solchen Berechnung zu Grunde liegen, gewöhnlich der Willkür ein so weiter Spielraum eingeräumt ist, dass schwerlich eine allgemeingültige Rentabilitätsrechnung aufgestellt werden kann. In jedem konkreten Falle muss die Frage nach der Nützlichkeit der Verwendung von Akkumulatoren für sich geprüft werden. Der Vorzug der Akkumulatoren liegt weniger auf dem Gebiete der direkten Kostenersparung als auf dem der Sicherung der Stromlieferung und der besseren Ausnutzung der Dynamomaschinen.

Noch möchte ich auf die Kapazität mit einigen Worten hinweisen. Es wird von verschiedenen Seiten der Kapazität ein überaus grosses Gewicht beigelegt, und in der That erfordert eine bestimmte Anlage auch eine ganz bestimmt grosse Kapazität. Allein für den einzelnen Akkumulator ist die Kapazität eine Funktion der Stromstärke sowohl des Lade-, als Entladestromes. Im Allgemeinen wächst die Kapazität bei Abnahme der Stromstärke, weil erstens die chemische Wirkung des Ladestromes bei langsamem Laden tiefer in die Platte eindringt als bei schnellem, und ebenso bei der Entladung mit geringerer Stromstärke die tieferen Schichten an der Arbeit theilnehmen. Ist die Stromdichtigkeit des Ladestromes (Stromstärke per Quadratcentimeter Oberfläche) sehr gross, so tritt nur eine oberflächliche Zersetzung ein, und die grosse Masse der Platten bleibt ganz wirkungslos. Wird dann auch mit einem starken Strom entladen, so bleibt wiederum nur die Oberflächenschicht wirksam, und der Nutzeffekt wird dadurch ein geringer. Man kommt demnach zu der Forderung verschiedener Plattendicke für verschiedene Stromstärken. Je grösser die Stromdichtigkeit ist, um so dünner soll die Platte sein, so dass die zur Herstellung der Platten verwendete Masse

möglichst vollständig wirksam wird. Es liefern demnach die Akkumulatoren-Fabriken auch verschiedene Typen je nach der Dauer der Ladung und Entladung, d. h. nach der vorgesehenen Stromdichtigkeit, und beziehen sich die Angaben über Kapazität auf diese normale Stromdichtigkeit. Nach den bisherigen Erfahrungen kann aber hinzugefügt werden, dass im Allgemeinen die Vermehrung der Kapazität auf Kosten der Dauerhaftigkeit stattfindet. Hierbei darf aber wohl darauf hingewiesen werden, dass durch Einführung der Akkumulatoren in eine Stromlieferungsanlage durchaus nicht, wie es von den Interessenten der Wechselstromanlagen so gern behauptet wird, ein unsicheres Element in die Anlage käme, welches eine Vorherberechnung der Dimensionen unmöglich machte. Ich verweise da unter vielen Beispielen nur auf die Erfahrung Heim's[24]), welcher eine Batterie, die $2^1/_2$ Jahre lang ohne Reparatur und ohne besondere Wartung ununterbrochen gearbeitet hatte, untersuchte. Obwohl die Batterie in zwei parallelen Gruppen geladen und hinter einander entladen wurde, zeigte sie nach diesem langen Betriebe doch noch eine Kapazität, welche die normale garantirte um 44 % übertraf bei einem Spannungsabfall von 5 %, d. h. die Batterie leistete noch erheblich mehr, als versprochen war.

Es garantiren daher heute sämmtliche grössere Akkumulatorenfabriken eine ganz bestimmte Kapazität und einen bestimmten minimalen Nutzeffekt, so dass nicht nur nichts Ungewisses, sondern im Gegentheil ein Element der Stabilität in die elektrische Maschinenanlage eingeführt ist.

---

[24]) Elektr. Zeitschr. 1891, p. 295.

IV.

Die Benutzung der Akkumulatoren.

A. Allgemeine Angaben.

207. Nachdem die Akkumulatorentechnik aus den Kinderschuhen herausgetreten ist und sich ganz bestimmte Grundsätze aus den langjährigen Erfahrungen als normative herausgebildet haben, hat sich die Verwendung der Akkumulatoren in fast allen Fällen, wo Strom gebraucht wird, als nützlich erwiesen, und demgemäss haben sich die Akkumulatoren nicht nur das ganze Gebiet der Technik erobert, sondern auch in Laboratorien und zu Unterrichtszwecken sind Akkumulatoren unentbehrlich. Hatte einst Planté den Wunsch, schwache Ströme zum Laden eines Akkumulators zu verwenden, um darin die Energie aufzuspeichern und zur gegebenen Zeit in starken Strömen zu entladen, z. B. zur Erhitzung von Platindrähten bei der Kauterisation, so ist diese erste Verwendungsart der Akkumulatoren zwar noch heute von Bedeutung, allein sie ist durch die umfassende Anwendung der Sammlerzellen in Dauerbetrieben gänzlich in den Hintergrund gestellt. Hatte man bis vor wenigen Jahren angenommen, dass der Wechselstrom die Aufstellung von Akkumulatorenbatterien entbehrlich, ja unmöglich mache, so ist nach den neuen Versuchen von Graetz und Pollak auch die Wechselstromcentrale für Akkumulatorenbatterien zugänglich geworden. Es giebt so kein Gebiet der Elektrotechnik, wo nicht die Akkumulatoren eingebürgert wären oder doch die Einführung erstrebten.

Eine interessante Diskussion hatten die amerikanischen Elektriker Ausgangs 1895 über die Akkumulatorenfrage eingerichtet. Damals war in Amerika der Akkumulator noch wenig in Gebrauch. Ich habe über diese Verhandlungen s. Zeit ausführlich berichtet[1]) und verweise darauf, weil dabei eine ganze Reihe von Fragen berührt ist, die noch heute von allgemeinem Interesse sind. Gegenwärtig ist in Amerika der Akkumulator ebenso fest eingebürgert wie in Europa. Besonders häufig findet man dort die Chlor-Blei-Akkumulatoren der Brush Comp. oder auch die Faure-Zellen derselben Gesellschaft.

Während sich früher gerade bei namhaften Elektrotechnikern eine Abneigung gegen die Akkumulatoren aus dem Grunde geltend machte, dass dieselben in ihrem wirthschaftlichen Ergebniss ein unsicheres Element in die Anlage brächten, ist dieselbe heute nicht mehr am Platze, da durch die jahrelange Beobachtung erwiesen ist, dass gut konstruirte Akkumulatoren einen Nutzeffekt von 75 % dauernd liefern und ein Güteverhältniss von 90 % garantiren können.

Damit ein Akkumulator dauernd diese Wirkung aufweise, sind gewisse Vorschriften zu erfüllen, die in Einzelfällen einer Aenderung unterliegen, und die sich nach den verschiedenen Verwendungsarten etwas verschieden gestalten, die jedoch im Allgemeinen auf folgende Angaben hinauslaufen.

a) Aufstellung und Behandlung der Akkumulatoren.

208. Allgemein wird gefordert, dass die Akkumulatoren an einem kühlen, trockenen Orte aufgestellt sein sollen, der eine hinlängliche Lüftung gestattet. Der Ort soll kühl sein, um nicht zu grosse Temperaturschwankungen und besonders um höhere Wärmegrade auszuschliessen. Denn bei höherer Temperatur wird die Verdampfung zu gross und befördert die Verminderung des Isolationsvermögens. Der Raum soll trocken sein, da feuchte Räume die Kondensation des Wasserdampfes auf den Gefässwandungen und den Isolirstücken befördern und so ebenfalls die Isolation aufheben. Der Raum soll Ventilation besitzen, da bei der Gasentwicklung im Akkumulator auch Säuretheilchen mitgerissen werden, die der Batterie, der Leitung und dem Gebäude schädlich sind. Diese Forderung gilt für stationäre Batterien,

[1]) Elektr. Zeitschrift 1896, p. 185.

für transportable so weit als möglich. Kann man den Forderungen für die transportablen Batterien nicht genügen, so müssen wenigstens Einrichtungen getroffen werden, wodurch die schädlichen Folgen der durch die Umstände bedingten mangelhaften Aufstellung beseitigt oder eingeschränkt werden.

Für die Aufstellung im Raume sind folgende Gesichtspunkte massgebend. Man muss zu jedem Element freien Zugang haben, daher dürfen nur je 2 Zellen neben einander stehen, und wenn sie über einander aufgestellt werden müssen, so soll wenigstens so viel freier Platz zwischen den Borten sein, dass man bequem in die unteren Zellen Säuremesser einführen kann, d. h. 30—40 cm Abstand zwischen der Oberkante der unteren Zelle von dem Bort der oberen Reihe wird genügen. Nebenbei sei darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man des Raumes wegen gezwungen ist, die Zellen über einander anzuordnen, wegen des grossen Gewichtes der Akkumulatoren die Borte recht fest konstruirt sein müssen.

Die Borte, worauf die Zellen stehen, sollen aus festen Balken bestehen, die nicht mit Schrauben oder Eisenbolzen verbunden sind, denn diese Eisentheile werden leicht durch die Säure beschädigt. Daher müssen die Borte mit Holzpflöcken richtig gezimmert sein. Zwischen je 2 Borten (auf denen 2 Zellen neben einander Platz finden können) bleibe ein Gang von mindestens 1 m Breite frei, damit man bei etwaigen Reparaturen an einzelnen Zellen nicht gehindert ist, wenn man dieselben herausnehmen muss. Die Füsse des Gestelles werden vom Fussboden (wenn derselbe aus Holz besteht, ist er gut zu theeren) isolirt durch Oelisolatoren.

Um die Zellen gut von einander und gut gegen die Erde zu isoliren, genügt es nicht, dass sie etwa aus Glas bestehen. Die Säure zieht sich an der Glasfläche über den Rand hinaus, und bald ist die äussere Glaswand mit Flüssigkeit bedeckt, so dass dieselbe eine Leitung zur Erde darstellt. Bei den grossen Akkumulatoren, die aus Holzkästen mit Blei ausgeschlagene Zellen besitzen, ist derselbe Umstand, selbst wenn die Zellen gut gefirnisst sind, sehr störend. Darum muss man die Zellen auf Isolatoren stellen. Es werden als solche Ebonitröhren oder Porzellanfüsse mit überhängenden Dächern gebraucht. Doch erreichen diese ihren Zweck nicht völlig. Besser sind in dieser Richtung die Oelisolatoren.

209. Diese Porzellanfüsse, welche in Fig. 71 dargestellt sind, machen die Oberflächenfeuchtigkeit unwirksam, indem die

Rille b, mit Oel gefüllt, eine vollständige Isolation herstellt. Das Wasser, welches die Porzellanoberfläche bedeckt und mit dem Oel in Berührung kommt, ballt sich zu Tropfen zusammen und sinkt unter, so dass stets eine nichtleitende Schicht zwischen dem Kasten und der Erde bleibt. Ich habe Akkumulatoren-Zellen gesehen mit einer so feuchten Oberfläche, dass von dem Rande a das Wasser in Tropfen herabfiel; dennoch isolirte die Oelschicht den Akkumulator vollständig.

Eine weitere Sorgfalt erfordert die Verbindung der Zellen unter einander. Wir haben verschiedene Akkumulatoren beschrieben, bei welchen die Verbindung der Elektroden durch Verlöthen der seitlich abgebogenen Fahnen bewirkt wird. Dieser Verschluss ist zweifellos ein vollkommener, jedoch auch bei ihm ist die Gefahr des Zersetztwerdens nicht ausgeschlossen. Um das Eindringen der Säure hier zu verhindern, bestreicht man die herausragenden

Fig. 71.

Enden mit einer Mischung von Wachs in warmem Xylol. In höherem Grade ist die Gefahr des Zersetztwerdens bei den Akkumulatoren vorhanden, wo die Stromzuleiter mit einander durch Verschraubung verbunden werden. Hier hat man zunächst die Bleistangen glatt und blank zu feilen, dann fest zu verschrauben und die ganzen herausragenden Bleiarme (inklusive Schraube) mit Paraffin zu überziehen oder mit haftendem Fett zu bestreichen. Dadurch werden diese Theile des Akkumulators, die lediglich der Stromleitung dienen, vor dem Angriff der Säure geschützt; jedoch vermeidet man am besten die Verschraubungen gänzlich.

Bei Aufstellung grösserer Batterien wird jetzt von vielen Fabriken eine direkte Verlöthung der herausragenden Fahnen der auf einander folgenden Zellen angewendet, indem die positiven Platten des einen Elementes und die negativen des andern direkt an einen gemeinsamen Zwischenbalken verlöthet werden. Dann ist der Verschluss zwar ein sicherer, jedoch lässt sich bei etwaigen

Reparaturen die einzelne Platte nur durch Abtrennen von dem Verbindungsstück herausheben, und wird dadurch die Entfernung beschädigter Platten sehr erschwert.

Die Zuleitung zu den Batterien geschieht durch blanke Kupferdrähte. Diese werden an aufrechtstehenden Bleienden der Endzellen dauerhaft verlöthet, am besten mit Kolophonium; den dadurch erzeugten schützenden Kolophonium-Ueberzug über die Löthstelle kann man durch Bestreichen mit obiger Mischung noch verstärken.

Alle Holztheile, welche, sei es als Zellenkästen, sei es als Borte, verwendet werden, sollen mit Paraffinöl sorgfältig getränkt werden. Hat man Glasgefässe, so empfiehlt es sich unter Umständen, diese in flache Holzkästen, die gut mit Oel getränkt sind, zu setzen und diese Kästen mit Sägespänen oder dergleichen zu füllen, wodurch die Flüssigkeit der Zellenwand aufgenommen wird. Hat man diese Kästen dann auf 4 Oelisolatoren gestellt, so ist eine gute Isolation gesichert. Etwa verschüttete oder übergespritzte Säure wische man vorsichtig ab, so dass die Gefässe möglichst trocken erscheinen.

210. Ist die Aufstellung der Zellen und die Verlöthung der Platten besorgt, so füllt man die Säure ein. Die meisten Fabriken geben Lösung vom specifischen Gewicht 1,15 als normale Lösung an (= 19 % Beaumé), doch kann die Säure auch etwas weniger oder mehr dicht sein, zwischen 1,14 und 1,16. Zunächst ist die grösste Sorgfalt auf wirklich reine Säure zu legen. Die im Handel vorräthige „reine" Schwefelsäure hat oft geringe Spuren metallischer Beimischungen. Kupfer und Arsen sind die gefährlichsten Feinde, indem sie die negative Platte bald zerstören oder doch die Kapazität durch die entstehenden Lokalströme zwischen dem niedergeschlagenen Metall und der Bleiplatte erheblich vermindern. Die Akkumulatorenfabriken geben daher entweder selbst gereinigte Säure ab oder geben zuverlässige Handlungen an, woher man die Säure beziehen kann.

Wenn es sich also auch empfiehlt, schon beim Anschaffen der Säure Bedacht darauf zu nehmen, wirklich metallfreie Säure (ohne die gewöhnlichen Verunreinigungen durch Arsen, Gold, Kupfer oder Platinverbindungen) zu erhalten, kann doch auch im Betriebe eine Verunreinigung durch Unachtsamkeit entstehen. Um die Säure dann zu reinigen, nimmt man sie aus der Zelle und leitet in die verdünnte Säure einige Minuten Schwefelwasser-

stoff ein und filtrirt nach einigen Tagen die Säure von dem ausgefällten Niederschlage ab; den überflüssigen Schwefelwasserstoff vertreibt man durch mässiges Abdampfen in Porzellan oder glasirten Thongefässen. Zur Herstellung der richtigen Verdünnung verwendet man selbstverständlich nur destillirtes Wasser. Etwa zurückgebliebene Schwefelwasserstoffmengen werden beim Betriebe der Zellen von selbst zerstört. Zur Reinigung der Schwefelsäure hat sich übrigens Askenasy[2]) ein Verfahren patentiren lassen. Bei der Elektrolyse der koncentrirten Schwefelsäure entsteht Ozon, fein zertheilter Schwefel und Schwefelwasserstoff. Das Ozon soll die organischen Beimengungen der Säure verbrennen, ausserdem die vorhandenen Salzsäurereste zersetzen, wobei das Chlor entweicht. Der Schwefel reducirt die Stickstoffoxyde, und der Schwefelwasserstoff fällt die vorhandenen Metallsalze aus der Säure. Von anderer Seite empfohlene Zusätze von Soda oder saurem schwefelsauren Natrium empfehlen sich nicht, da sie die Lebensdauer der Platten verringern.

Geringe Mengen von Metall-Verunreinigung erkennt man leicht durch die auch im ungeschlossenen Element dann kontinuirlich eintretende Wasserstoffentwicklung. Ist eine negative Platte durch solchen metallischen Niederschlag entwerthet, so kann man in reiner Säure durch Laden im entgegengesetzten Sinne zunächst das Metall wieder von der negativen Platte entfernen, dann die Säure auswechseln und von Neuem laden. Hat das nichts geholfen, so wiederhole man denselben Vorgang mehrere Male, oder besser, man wende eine Radikalkur an und beseitige die negativen Platten und füge neue ein.

Das Einfüllen soll auch vorsichtig gemacht werden, um nicht dabei schon die Isolation zu verschlechtern. Es empfiehlt sich desshalb, nicht aus der Hand einzugiessen, sondern durch Anwendung eines passenden Saughebers ohne Spritzen die Säure einlaufen zu lassen. Die Säure soll die Oberkante der Platten um ca. 1 cm überragen. Dann muss bis zum Rand der Gefässe mindestens noch 3—4 cm freier Raum sein, damit die Säure nicht nur Platz findet, während des Ladens, wo die Platten sich ausdehnen, anzusteigen, sondern auch, um das Uebespritzen bei der Gasentwicklung zu verhindern. Zur Verhütung des letzteren wird bei manchen Akkumulatorenbatterien ein Ueberdecken der

[2]) D. R. P. Nr. 86977.

Zellen durch eine Glastafel oder eine Hartgummiplatte möglich sein. Solche Deckel müssen Ventilationslöcher haben zum Abziehen der Gase und leicht abhebbar sein, um die Säure untersuchen zu können. (Ueber die Einrichtung bei transportablen Akkumulatoren wird an späterer Stelle berichtet.)

Im Laufe der Benutzung einer Batterie verdunstet von der Lösung eine grössere Quantität Wasser; dies muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden, damit wieder die normale Säurehöhe erreicht werde. Es wird auch etwas Schwefelsäure mitgerissen bei der Blasenbildung der entweichenden Gase. Allein es ist das in der Regel so wenig, dass nur vereinzelt eine stärkere Abnahme der Säure eintritt. Um diese zu ersetzen, füllt man reine Schwefelsäure in richtiger Verdünnung nach. Es erfordert diese richtige Behandlung der Säure eine häufige Kontrolle des Säuregehaltes in den Zellen. Nach Beaumé geaichte Aräometer dürfen daher nie fehlen bei einer Batterie, und die Zellen sollen Platz genug bieten, dass das Aräometer frei schwimmen kann. Es giebt besonders hierzu konstruirte schmale Aräometer, die zwischen den Platten hinreichend Platz finden zu schwimmen.

Da während der Ladung der Säuregehalt des Elektrolyts zunimmt, während der Entladung aber Schwefelsäure verbraucht wird, ist in keiner Zelle der Procentgehalt konstant. Hat man für dieselbe die Grenzwerthe bei Ladung und Entladung festgestellt, so giebt das Aräometer ein bequemes Mittel, den Grad, bis zu welchem Ladung und Entladung in einem bestimmten Zeitpunkte fortgeschritten sind, zu ermitteln. Es empfiehlt sich daher, eine grössere Anzahl von Aräometern auf die Zellen einer Batterie zu vertheilen, resp. jede Zelle mit einem solchen auszurüsten. Zeigen die Aräometer nach erfolgter Entladung eine zu geringe Koncentration der Säure, so fülle man nie unverdünnte Säure nach, weil diese die zunächstliegenden Platten theilweise zerstören würde, sondern verdünne auf etwa eine 10—20 Procent höhere Koncentration, als normal ist, und fülle dann kurz vor der Ladung ein. Während der Ladung wird durch die Gasentwicklung eine völlige Vertheilung der koncentrirten Lösung auf die ganze Flüssigkeit schneller eintreten, als es sonst der Fall wäre, darum soll man die Auffüllung vor der Ladung vollziehen.

Muss man sich selbst die Säure verdünnen, so giebt folgende Tabelle eine Uebersicht:

H_2SO_4 Gewichts-%	Specif. Gewicht	Beaumé
2,8	1,014	2
4,8	1,029	4
6,8	1,045	6
8,8	1,060	8
10,8	1,075	10
13,0	1,091	12
15,2	1,108	14
17,3	1,125	16
19,6	1,142	18
22,1	1,162	20
24,5	1,180	22
27,1	1,200	24

211. Die von einer Fabrik bezogenen und durch die Eisenbahn transportirten Akkumulatoren werden in trockenem Zustande versendet, wenigstens, wenn es sich um Akkumulatoren für stationäre Zwecke handelt. Dabei werden die Platten durch die Berührung mit der Luft in etwas entladen, und zwar die negativen mehr als die positiven. Es muss daher an Ort und Stelle zunächst die Säure eingegossen werden. Das specifische Gewicht derselben für die verschiedenen Typen habe ich schon angegeben. Nach dem Einfüllen der Säure hat man sofort mit der Ladung zu beginnen.

Um die Elektroden wieder in einen normalen Anfangszustand zu versetzen, ist es nöthig, dieselben nachzuformiren. Da die positiven Platten nicht in gleichem Maasse von der Luft angegriffen werden wie die negativen, müssen letztere noch längere Zeit der Zersetzung unterworfen werden, d. h. man muss zunächst die Platten überladen, eventuell diese Ueberladung einige Male wiederholen. Um für beide Platten das Ende der Nachformirung festzustellen, empfiehlt Schenek, das an den Platten entwickelte Gas in einem Cylinder aufzufangen; ist diese Mischung Knallgas, so ist die Formirung beendet, da dann die Mengen Sauerstoff und Wasserstoff, welche entweichen, äquivalent sind, also an der negativen Platte kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird.

212. Wenn sich diese Vorschriften auch in erster Linie nur auf die Akkumulatoren beziehen, welche Blei mit seinen Verbindungen in Schwefelsäure verwenden, so ist das mutatis mutandis auch auf andere anzuwenden, z. B. Akkumulatoren mit gelatinösem Elektrolyt und die mit festen Füllungen (Elektrodok etc.).

Bei den Oerlikon-Akkumulatoren hatte ich schon auf die freiwillige Bildung einer Wasserschicht an der Oberfläche hingewiesen. Diese Wasserschicht hat jedoch auch eine wichtige Rolle im Betriebe zu spielen, indem durch dieselbe das gelatinöse Elektrolyt weich erhalten wird, so dass es nicht rissig und brüchig werden kann. Ausserdem wird der bei der Zersetzung entweichende Wasserstoff und Sauerstoff durch dasselbe ersetzt. Man hat desswegen stets dafür zu sorgen, dass die Akkumulatoren mit einer 1 bis 2 cm hohen Wasserschicht bedeckt sind. Es war das Bedenken ausgesprochen, dass die gelatinöse Masse trocken und rissig werden könne und durch diese Risse hindurch die aktive Masse der Platten doch einen Weg finde zur Bildung von Kurzschlüssen. Dies Bedenken ist beseitigt, wenn das Elektrolyt weich und elastisch erhalten bleibt. In wie weit eine solche Wasserschicht auch bei modernen Trockenfüllungen wünschenswerth ist, kann z. Z. noch nicht angegeben werden. Im Allgemeinen darf behauptet werden, dass eine feucht erhaltene Oberfläche auch bei diesen Akkumulatoren von Nutzen ist.

213. Es stellt sich beim Betriebe einer Akkumulatorenbatterie immerhin einmal die Nothwendigkeit heraus, die Zellen zu leeren. Von einigen Fabrikanten wird sogar vorgeschrieben, dass jährlich einmal die Zellen zu reinigen seien. Wenn das auch nicht allgemeine Regel ist, so wird doch durch abgefallene Füllmasse oder durch ein Schadhaftwerden einer Platte die Nothwendigkeit einer Entleerung gegeben sein können. Dann entnimmt man die Flüssigkeit am besten mit einem Saugheber. Soll nun eine Reinigung eintreten, so spült man die Platten mit reichlichem Wasser ab und wäscht die Kästen sauber aus. Niemals darf man die Platten ohne sorgfältige Abwaschung stehen lassen, wenn man nicht ein völliges Verderben derselben, besonders der negativen, herbeiführen will. Erst wenn so lange abgespült ist, dass keine saure Reaktion mehr erfolgt, darf man die Platten trocknen und stehen lassen. Will man das Abspülen vermeiden, so setze man die Platten, welche wieder gebraucht werden sollen, einstweilen in verdünnte Säure. Lässt man die negativen Platten ungewaschen an der Luft stehen, so nehmen sie stark Sauerstoff auf, wobei sie sich erhitzen. Der Wiederaufnahme des Betriebes hat dann eine Formirung, d. h. ein Ueberladen, vorherzugehen. Ist sonst der Akkumulator wegen theilweiser Aufhebung des Betriebes zu einer Ruhepause verurtheilt, so ist stets zu beob-

achtende Vorschrift, dass die Batterie niemals im entladenen Zustande stehen gelassen wird. Lässt man dagegen die Zellen im völlig geladenen Zustande ruhen, so wird freilich die Ladung allmählich verschwinden. Es findet eine langsame Selbstentladung statt; diese erstreckt sich jedoch auf zwei bis drei Monate und noch länger. Zeigt die Untersuchung mit dem Voltmeter, dass die Entladung bis zur normalen Grenze fortgeschritten ist, so lade man von Neuem. Es wird dann zwar diese Kraft verloren sein, allein die Platten bleiben intakt und bedürfen keiner Neu- oder Nachformirung bei Wiederaufnahme des Betriebes. Uebrigens schadet es den Akkumulatoren nicht, wenn sie, auch ohne völlig entladen zu sein, wieder geladen werden.

214. Hat sich eine Platte mit einer dicken Sulfatschicht bedeckt, sei es durch mangelhafte Konstruktion oder durch zu starkes Entladen, so kann man die Platte mit Drahtbürsten abkratzen, um die Sulfatschicht zu entfernen. Diese Sulfatschichten sind, abgesehen von der Stromschwächung, welche sie durch ihren grossen Widerstand erzeugen, vornehmlich auch die Ursache des Zerfalles der Platten. Bedeckt zunächst die Sulfatschicht die Platte nicht vollständig, so wird für die verschiedenen Punkte der Oberfläche ein verschieden grosser Widerstand vorhanden sein, folglich auch eine verschieden starke chemische Wirkung. Da nun durch die chemische Wirkung eine Ausdehnung der Platte bedingt ist, so wird beim Laden das „Werfen" der positiven Platten erfolgen, welches, bis zur völligen Berührung mit einer negativen Platte gesteigert, den Untergang des Akkumulators herbeiführt. Während nun eine dünne Schicht Sulfat durch langsames Laden reducirt wird, gelingt dies nicht bei einer dicken Lage Sulfat.

Durch eine Sulfatschicht, die bei der Ladung nicht vollständig wieder reducirt wird, tritt aber immer eine Verminderung der Kapazität der Platte ein. Diese wirkt bei jeder folgenden Entladung, wenn sie in einer Batterie mit höherer Kapazität eingeschaltet ist, verderblich auf den Zustand der Platte selbst. Denn während die andern Zellen erst bis zur normalen Entladespannung heruntergegangen sind, ist die Spannung einer solchen mit schadhaften Platten versehenen Zelle schon weit unter der normalen. Es ist also die Zerstörung der Platten dadurch mächtig gefördert. Das kann so weit gehen, dass schliesslich diese Zelle durch den Entladestrom in entgegengesetztem Sinne formirt wird. Beim

Laden wirkt sie dann auf die übrigen Zellen schädlich ein, indem diese mit zu hoher Spannung geladen werden und so dem schädlichen Einfluss des „Kochens" unterworfen werden. Es ist hier von einer schädlichen Sulfatschicht die Rede. Andererseits aber ist doch festgestellt, dass die Entladung auf beiden Platten mit der Bildung von $PbSO_4$ endet! Die „normale" Sulfatschicht der Entladung unterscheidet sich nun von jener schädlichen lediglich durch die Struktur. Das schwefelsaure Blei gehört zu den schwerlöslichen Niederschlägen. Bei der normalen Entladung bildet sich dasselbe in fein vertheilter, strukturloser Schicht. Wird die Bildung aber längere Zeit fortgesetzt, oder bleibt die Schicht in der Lösung ruhig stehen, so verwandelt sich das Sulfat in ein krystallinisches, grobkörniges Pulver, dessen einzelne Krystalle mehr und mehr an einander wachsen und schliesslich eine ganz feste Kruste bilden. Die normale Ladung reicht nun nicht hin, diese krystallinischen Gefüge wieder zurück zu verwandeln. Nur an den hervorragenden Oberflächen findet eine solche Umwandlung statt. Im Innern aber bleibt die Ladung ganz wirkungslos; die nächste Entladung lässt dagegen die Krystalle von Neuem wachsen, und so wird schliesslich die Wirkung des Akkumulators ganz vernichtet. Das Sinken der Kapazität ist ein sicheres Anzeichen, dass eine derartige Bildung im Werden ist. — Unter Umständen löst sich die Kruste von der Platte ab, mehr oder weniger aktive Masse mitreissend, und fällt zu Boden. Die mitgerissene aktive Masse kann entweder am Boden direkt Kurzschluss zwischen positiven und negativen Platten erzeugen, oder indirekt, indem sie in Lösung geht und an der negativen Platte Bleiwucherung, den „Bleibaum", erzeugt, der bis zur Berührung mit der positiven wachsen kann.

Um dieser schädlichen Sulfatbildung entgegen zu wirken, haben ja, wie schon erwähnt, manche Fabrikanten ein häufiges Ueberladen der ganzen Batterie empfohlen. Freilich kann durch Ueberladen eine im Entstehen begriffene Sulfatschicht beseitigt werden, indem das „Kochen" die Funktion der von mir empfohlenen Drahtbürsten übernimmt und gleichzeitig das Formiren besorgt. Allein warum sollen alle ordnungsmässigen Platten für den einen Uebelthäter mitleiden? Das bessere Recept ist hier offenbar das von Schenek (l. c.) empfohlene, durch Einzelmessung der Spannung jeder Zelle festzustellen, welche Zelle schadhaft ist, und dann die Zelle während des Ladens stets ein-

zuschalten, während des Entladens aber auszuschalten. So wird diese kranke Zelle allein behandelt, sie wird so lange nachformirt, bis sie den andern wieder gleich steht, und kann dann wieder in die gewöhnliche Betriebsart aufgenommen werden. Freilich gelingt es nicht immer, die Sulfatschicht so zu beseitigen; dann müssen die Platten herausgenommen und gereinigt werden.

215. Welchen grossen Einfluss das Elektrolyt und dessen Reinheit beim Akkumulator auf dessen Brauchbarkeit hat, zeigt in neuerer Zeit eine Untersuchung von Kugel[3]) an Tudor-Akkumulatoren der Hagener Fabrik. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Beobachtung, dass eine Batterie von 60 Zellen, die genau wie die anderen gebaut war, eine überaus geringe Kapazität zeigte, indem sie an den negativen Platten sehr bald nach Beginn der Ladung eine heftige Gasentwicklung zeigte und nach Aufhören des Ladungsprocesses eine durch die Fortdauer der Gasentwicklung an den negativen Platten bedingte freiwillige Entladung erlitt, so dass unter Umständen der Nutzeffekt 0 erzielt worden wäre. Durch sorgfältige Untersuchung, wobei die Herren Professoren Kayser und Ost in Hannover die spektralanalytischen, resp. chemischen Untersuchungen der Niederschläge ausführten, zeigte sich, dass allein die Säure die Schuld an diesen abnormen Erscheinungen trug, indem nämlich kleine, oft minimale metallische Beimischungen der Säure genügten, um die lokale Gasentwicklung, die sich als Wasserstoff darstellte, an den negativen Platten zu erzeugen. Während Platin als Beimischung noch in dem Verhältniss 1 : 1 000 000 im Stande war, sofort eine solche heftige Gasentwicklung hervorzubringen, entluden andere Metalle, z. B. Kupfer, die Platten nicht, wenn sie allein in der Säure vorkamen; jedoch fand auch dann die Entladung von selbst statt, sobald ein zweites geeignetes Metall in der Säure war. Am wirksamsten erwies sich in Verbindung mit Kupfer das Wolfram. Ueber die Theorie dieses Vorganges verweise ich auf das im § 6 ff. Gesagte. Von besonderem Interesse ist nun aber, dass die Fabrik gleich ein unfehlbares Mittel zur Beseitigung dieser Lokalaktion, also zur Reinigung der Säure, mit an die Hand giebt. Alle Metalle nämlich, welche mit Blei in der Säure elektronegativ werden, können durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Säure ausgefällt werden, wobei nur beachtet werden muss, dass die

[3]) Elektr. Zeitschrift 1892. pp. 8 u. 19.

Säure verdünnt sein und mindestens 24 Stunden mit dem Schwefelwasserstoff stehen muss. Eventuell kann der Schwefelwasserstoff durch Einführung von Bariumsulfhydrat in der Säure selbst erzeugt werden (vergl. § 210).

Die Anwendung des Bariums zur Entfernung des Bleisulfats bildet den Gegenstand des Patentes von Dannert und Zacharias[4]). In eine Lösung von Aetzbaryt = $Ba(OH_2)_2$ wird die kranke Bleiplatte gelegt. Das Barium vertreibt Pb aus der Verbindung $PbSO_4$ und bildet $BaSO_4$. Nachdem so alles Bleisulfat ersetzt ist durch Bariumsulfat, wird die Platte abgewaschen und als Anode in Schwefelsäurelösung gebracht. Jetzt fällt das Bariumsulfat von der Platte ab, und das in die Platte eingedrungene Aetzbaryt wird wieder nach aussen gestossen, so dass die Platte wieder in ursprünglicher Form dasteht.

216. Hat man der Säure hinreichende Aufmerksamkeit gewidmet, so bedarf es einer nicht minder grossen Sorgfalt bei Ladung und Entladung der Zellen, wenn man die Batterie in gutem Zustande erhalten will. Um die Umwandlung in PbO_2 und die Reduktion des $PbSO_4$ auf der negativen Platte zu Pb vollständig zu vollziehen, darf die Stromdichte nicht zu gross sein, da sonst nur die äussere Oberfläche umgewandelt wird, aber nicht die tieferen Schichten. Man lädt daher am besten mit einer Stromstärke, welche in 6—10 Stunden die Ladung beendet. Aus der Tabelle über die Kapazität ersieht man die beste Stromstärke. Ist von dem zu ladenden Element eine Kapazität von 20 A.St. angegeben, so müssen, da ca. 90 % Güteverhältniss angenommen werden können, ca. 22 A.St. hineingeladen werden, d. h. wenn man mit 2,2 A. lädt, hat man 10 Stunden lang zu laden, mit 3,7 A. bedarf man 6 Stunden. Danach wähle man die Stromstärke zwischen diesen Grenzen. Sind von jener Zelle 10 Exemplare zu laden, so ist dieselbe Stromstärke anzuwenden, wenn die Zellen hinter einander geschaltet sind; schaltet man die Zellen parallel, so hat man 22, resp. 37 A. als Ladestromstärke anzuwenden. Um neben der Stromstärke auch die E. M. K. der ladenden Elektricitätsquelle zu berechnen, beachte man, dass die Gegenspannung einer Zelle im völlig geladenen Zustande ca. 2,4 V. beträgt, bei Ueberladungen kann man bis auf 2,7—2,8 V. rechnen. Um das zu leisten, muss die Stromquelle zur Ladung eine höhere

[4]) D. R. P. Nr. 92276.

Spannung haben. Sollen jene 10 Zellen hinter einander geladen werden, so sind also 27 V. für die Stromquelle unerlässlich, schaltet man je 5 hinter einander und die 2 Gruppen parallel, so bedarf es $13^1/_2$ V., schaltet man alle parallel, so genügen 2,7, resp. 2,8 V. Man würde also günstigsten Falles mit 2 Bunsenschen Elementen zu 1,8 V. jene Batterie laden können, allein das würde sehr lange dauern. Um die Verhältnisse zu übersehen, beachte man, dass nach Ohm's Gesetz Amp. $= \frac{V}{\Omega}$ ist; hat man z. B. in jenen 10 Zellen inklusive Leitungsdraht 0,1 Ω Widerstand, so ist die Stromstärke x Amp. $= \frac{2 \cdot 1{,}8 - 2{,}2}{2 \cdot 0{,}3 + 0{,}1} = 2$ A., wenn 2,2 V als mittlere Spannung des Akkumulators gerechnet wird. Da 220 A. St. eingeladen werden sollen, würde man 110 Stunden laden müssen. Wollte man dagegen die 10 Zellen hinter einander von einer Lichtcentrale mit 110 V. Spannung laden, so würde man in 0,4 Stunden fertig sein. Der Strom wäre also viel zu stark. Dann muss man Widerstand vorschalten, dessen Höhe sich leicht berechnen lässt. Sei in der Leitung und den Zellen ein Widerstand von 1,8 Ω, so wäre nötig, um 2,2 A. Intensität zu haben, ein Gesammtwiderstand von 23,8, oder ein Vorschaltwiderstand 22,1 Ω, um in 6 Stunden zu laden.

Zu beachten ist ferner, dass die Spannung der Akkumulatoren während der Ladung von 1,8 V. bis auf über 2,4 V. wachsen soll, d. h. um 33—40 %. Will man also mit der richtigen Stromstärke laden, so müsste die E. M. K. der ladenden Stromquelle auch ein Anwachsen um 33—40 % zeigen. Hat man eine Maschine, so lässt sich das entweder durch schnelleres Laufen der Dynamo erreichen — doch sind hierin die Grenzen gewöhnlich eng gesteckt — oder man muss auch hier zu Vorschaltwiderständen greifen und von dem eingeschalteten Widerstande mehr und mehr ausschalten bei fortschreitender Ladung. Bei einer Hauptschluss-(Serien)-Maschine ist ein solcher Vorschaltwiderstand auch aus anderm Grunde geboten. Da die Spannung von vornherein eine gewisse Höhe haben muss, ist zum Beginn die Maschine direkt zu schliessen mit einem Hilfswiderstand; nachdem die nöthige Spannung erreicht ist, wird die Batterie parallel dem Widerstande eingeschaltet und dann dieser Widerstand ausgeschaltet oder auch vorgeschaltet, um allmählich ausgeschaltet zu werden. Erreicht die Gegenspannung nahezu den Werth der E. M. K. der

Maschine, so würde ein durch langsameres Laufen der Maschine bedingtes Abfallen dieser E. M. K. bewirken, dass der Strom der Batterie durch die Maschine läuft in entgegengesetzter Richtung des normalen Laufes. Dadurch werden die Magnete umpolarisirt, und die Ladung hört nicht nur auf, sondern die beiden Ströme wirken jetzt in gleichem Sinne, die Zellen werden entladen, und die Drahtleitungen sind in Gefahr, zu heiss zu werden. Ein ausreichender Vorschaltwiderstand verhindert dies, aber er verbraucht Energie und wirkt daher als Ballast.

Ohne Energieverlust ladet man so, dass zunächst alle Zellen hinter einander eingeschaltet werden, aber mit fortschreitender Ladung einige Zellen abgeschaltet werden. Die so abgeschalteten Zellen erhalten demnach weniger Ladung als die übrigen, können also auch bei der Entladung nur weniger beansprucht werden, da, wie sich gleich zeigen wird, diese geringere Beanspruchung einiger Zellen für die Entladung günstig ist, so wird jetzt diese Art der Ladung im Allgemeinen überall bevorzugt. Bei dem Zellenschalter kommen wir darauf zurück.

Der Endpunkt der Ladung zeigt sich bei jeder Zelle durch die eintretende Gasentwicklung an; sobald die Bleiplatte völlig mit PbO_2 bedeckt ist, ist dieselbe nicht mehr im Stande, die Sauerstoffionen aufzunehmen. Hat man offene Zellen von Glas, so kann man diese Gasentwicklung direkt beobachten. Sind die Gefässe undurchsichtig, so hört man das durch die platzenden Gasblasen verursachte Sausen. In einer aus vielen Zellen bestehenden Batterie tritt diese Gasentwicklung nicht in allen Elementen gleichzeitig auf; ein zu frühes Eintreten, resp. eine dauernde Gasentwicklung ist ein Zeichen für eine Unregelmässigkeit, gewöhnlich bestehend in der Sulfatirung. Tritt gar keine Gasentwicklung auf, so muss Kurzschluss vorhanden sein. Sind nur geringe Unterschiede in der Gasentwicklung vorhanden, so schadet eine weitere Ladung bis zur Gasentwicklung an allen Zellen nicht, im andern Falle muss man die schadhaften Zellen untersuchen. Spannungsmessung giebt stets ein sicheres Urtheil über den Grad der Ladung. Es darf also neben dem Ampèremeter, welches dauernd die Kontrolle über die Stromstärke giebt, nicht das Voltmeter fehlen. Die von einzelnen Fabriken vorgeschriebene regelmässige Ueberladung der Zellen ist nicht von Nutzen, wie oben bereits ausgeführt ist.

Um die bei der Gasentwicklung eintretende Verspritzung der

Säure auch in offenen Zellen zu verhüten, ist vorgeschlagen, die Flüssigkeit mit einer dünnen Schicht Vaselinöl zu bedecken, dann entweichen die Gasblasen langsam.

217. Für das Entladen hat man die günstigste Wirkung bei Entladungen in 10—12 Stunden zu erwarten. Demnach muss auch dabei auf die Stromdichte gesehen werden, d. h. ein Ampèremeter soll stets eingeschaltet sein. Die meisten Akkumulatoren vertragen nicht eine schnelle Entladung. Das Ideal ganz gleichmässiger Stromentnahme ist in den meisten Verwendungsarten jedoch ausgeschlossen, und Schwankungen der Stromstärke schaden der Batterie auch nicht, wenn sie sich in mässigen Grenzen halten. Ein Kurzschluss kann jedoch in kürzester Frist die Platten dauernd verderben. In der Regel werden die Zellen zur Entladung hinter einander zu schalten sein, da es selten darauf ankommt, niedrige Spannung bei hoher Stromstärke zu haben. Will man Lampen brennen lassen oder Motoren treiben, so bedarf man einer bestimmt hohen Spannung. Auf diese ist der Mindestwerth der Spannung am Ende der Entladung der Batterie zu beziehen, hat man z. B. 50 V. Lampen zu brennen, so genügen nicht 25 Zellen, die zum Anfang der Entladung freilich 55 V. Spannung liefern, aber zum Schluss nur 45 V., sondern man hat 50/1,8 Zellen aufzustellen, d. h. mindestens 28, wenn nur bis auf 1,8 V. entladen werden soll. Um etwaige Mängel in einzelnen Zellen aber nicht sofort zur Ursache einer Betriebsstörung werden zu lassen, hat man 32—35 Zellen aufzustellen. Diese 35 Zellen liefern nun aber zu Anfang der Entladung 77 V., d. h. die Lampen werden überanstrengt. Um das zu vermeiden, schaltet man zu Anfang nicht alle Zellen ein wie beim Schluss der Ladung, sondern zunächst nur 23 und bei fortschreitendem Spannungsabfall werden so viel Zellen zugeschaltet, dass die Spannung auf 51 V. erhalten bleibt. Man hat also neben dem Ampèremeter auch das Voltmeter nöthig, um die Zuschaltung der Zellen bewirken zu können. Verbindet man nun diese Ueberlegung mit der bei der Ladung erkannten besten Methode des Zellenabschaltens, so ergiebt sich, dass diejenigen Zellen, welche am frühesten bei der Ladung ausgeschaltet sind, bei der Entladung am letzten eingeschaltet werden, so dass diese Schlusszellen freilich am wenigsten Ladung erhalten, aber auch am wenigsten wieder hergeben müssen. Da ich schon darauf aufmerksam machte, dass die Zellen eine unvollständige Entladung ohne Schaden ertragen,

sind diese Schlusszellen dadurch nicht einer vorzeitigen Zerstörung ausgesetzt.

Natürlich kann man die richtige Spannung auch durch einen Vorschaltwiderstand erreichen, jedoch ist das stets mit einem Energieverlust verbunden und darum weniger empfehlenswerth. Hat man eine Batterie eine Zeit lang entladen und unterbricht die Entladung, so ist die Frage, ob für einen bestimmten Zweck eine Neuladung erfolgen muss, oder ob die vorhandene Kapazität noch genügt. Ist die Unterbrechung von kurzer Dauer, so wird man die Frage damit beantworten, dass man von der Gesammtkapazität der vollgeladenen Batterie die verbrauchten Ampèrestunden subtrahirt und den Rest als noch vorhanden annimmt. Hat die Pause jedoch längere Zeit gedauert, so ist eine gewisse Menge „freiwillig" entladen, über deren Grösse sich a priori nichts aussagen lässt. Da ein voll geladenes Element sich in 2 bis 4 Monaten freiwillig entlädt, ist dieser Betrag unter Umständen sehr gross; war die Entladung vor der Pause schon weit vorgeschritten, so ist der Verlust in der Pause grösser als zu Anfang der Entladung. Um die noch verfügbare Ladung messen oder doch schätzen zu können, bedient man sich entweder des Aräometers und sieht am spec. Gewicht der Säure, wie weit der Verbrauch von H_2SO_4 bereits fortgeschritten ist, oder, wenn die Säure nicht zugänglich ist, misst man die Spannung, deren Abfall wiederum einen Schluss auf den Fortschritt der Entladung gestattet. Endlich giebt auch eine Intensitätsmessung ein Bild, da $J = \frac{E}{w_a + w_i}$, wo w_a den äussern, w_i den innern Zellenwiderstand bedeutet, so wird beim Abfall der E. M. K. und beim Wachsen des w_i während der Entladung unter Anwendung eines konstanten w_a die Verschiedenheit der Intensität lediglich von den beiden Grössen E und w_i abhängen, und man kann sich für einen feststehenden Widerstand w_a eine empirische Tabelle anlegen, wonach man den Grad der Entladung abliest für ein gemessenes J.

Dass die Entladung im Allgemeinen bei 1,8 V. Spannung pro Zelle aufzuhören hat, ist bereits aus einander gesetzt. Da in einzelnen Betrieben es schwer zu vermeiden ist, auch gelegentlich einmal weiter herunter zu gehen, ja bis zur völligen Erschöpfung zu entladen, müssen in solchen Betrieben besonders dafür konstruirte Zellen verwandt werden. Besonders die negativen, mit Paste gefüllten Platten leiden durch derartige Ueberanstrengungen,

indem die Paste hervorquillt und in die Lösung fällt. Für solche Zwecke empfiehlt sich daher reines Blei in hervorragendem Maasse. Viele Fabriken konstruiren speciell für solche schnelle oder übermässige Entladungen eigene Zellen. Aber auch bei diesen wird nur im Notfalle die Spannungsgrenze 1,8 V. überschritten werden dürfen. Hat man Zellen mit Glas, so sieht man an der Farbe der positiven Platten hinlänglich, ob die Entladung abzubrechen ist. Wie bei der Ladung die braune Färbung der positiven Platten die gleichmässige Bedeckung mit PbO_2 anzeigt, so bei der Entladung die hellgraue Farbe die Bildung des $PbSO_4$; sind die positiven und negativen Platten in Farbe nahezu gleich, so ist die Entladung sicher zu Ende.

Da für eine rationelle Behandlung des Akkumulators in technischen Betrieben von Wichtigkeit ist, den Zeitpunkt der Beendigung des Ladungs- und Entladungsvorganges sicher zu bestimmen, ohne die Zellen einzeln untersuchen zu müssen, hat Hopfelt[5]) ein Verfahren angegeben, wo das Anwachsen der E. M. K. am Ende der Ladung und der eintretende Abfall derselben bei der Entladung durch den Zeiger eines Voltmessers unabhängig von der jeweiligen Stromstärke angegeben wird. Diese Unabhängigkeit ist in Betrieben mit starken Schwankungen der Stromstärke nothwendig, da durch die Stromschwankungen die Polarisation und der innere Widerstand die Klemmenspannung so schwankend machen, dass man aus dem Ablesen derselben kein sicheres Mittel hat, den Ladezustand zu erkennen. Hopfelt wendet ein nach Art der Differentialgalvanometer gebautes Voltmeter an, dessen eine Spule mit Vorschaltwiderstand direkt mit den Endpolklemmen der Batterie verbunden wird, während die andere Spule parallel mit einem Widerstand im Hauptstromkreis eingeschaltet ist. Diese letztere Spule ist so eingeschaltet, dass, sobald ein Entladestrom durch den Hauptstromkreis fliesst, beide Spulen in gleichem Sinne durchflossen werden. Beide Spulen wirken dann in gleichem Sinne auf den Zeiger des Voltmeters. Durchläuft ein Ladestrom den Hauptstromkreis, so wirken beide Spulen in entgegengesetztem Sinne. Man wählt die Widerstände so, dass bei normalem Verhalten der Batterie der Zeiger des Voltmeters bei geöffnetem und geschlossenem Hauptstromkreise die gleiche Lage hat. Sobald nun der Zeiger eine vermehrte

[5]) D. R. P. Nr. 88649. 1895.

Spannung anzeigt, ist das Laden beendet, fällt er ab, so ist der Endpunkt der Entladung eingetreten.

b) Schaltung.

218. Aus dem über Ladung und Entladung Gesagten ergiebt sich für die Schaltung eine Reihe von Forderungen, die durch besondere Apparate erfüllt werden. Zunächst geht aus § 216 hervor, dass die Nebenschlussdynamo für die Ladung von Akkumulatoren die besten Dispositionen bieten. Ein Ummagnetisiren der Magnete kann nicht eintreten, da auch ein etwa durch das Nachlassen des Maschinenstromes und Anwachsen des Batteriestromes entstehender Gegenstrom die Magnetentwicklung in derselben Richtung durchläuft wie der ladende Strom. Hat man also die Wahl der ladenden Maschine in der Hand, so wähle man eine kleine Nebenschlussmaschine, welche bei normaler Tourenzahl eine solche Spannung besitzt, dass die Zellen hinter einander geschaltet geladen werden können.

Aus dem Umstand, dass die Spannung sowohl, wie die Stromstärke eine bestimmte Höhe nicht überschreiten soll, ergeben sich ferner die Forderungen, dass ein Voltmeter und Ampèremeter mit automatischen Signalvorrichtungen angebracht werden sollten. Da bei grösseren Schwankungen der Tourenzahl der Maschine die elektromotorische Kraft der Maschine unter die Spannung der Akkumulatoren sinkt, so würde der Strom der Batterie durch die Maschine fliessen und die Batterie entladen werden. Das verhütet ein selbstthätiger Ausschalter, wie er durch ein polarisirtes Relais leicht hergestellt werden kann, der zwischen Maschine und Batterie liegt. Gegen zu starken Strom, wie er vor Allem durch irgendwo eintretenden Kurzschluss herbeigeführt werden kann, dient eine Bleisicherung. Die Volt- und Ampèremeter mit Signalvorrichtung werden so eingerichtet, dass der Zeiger beim Erreichen der Maximalstellung durch Kontakt eine Alarmvorrichtung schliesst. Der dadurch herbeigerufene Wärter regulirt dann von Hand. Im gegebenen Falle lässt sich damit aber auch ein automatischer Ausschalter, resp. Widerstandseinschalter verbinden.

Die alarmirenden, resp. selbstthätig ausschaltenden Volt- und Ampèremeter sind aber für die Entladung von gleicher Bedeutung. Da die E. M. K. des Akkumulators nicht unter eine bestimmte Minimalspannung sinken soll, muss das Voltmeter bei Erreichung

dieser Grenze wiederum einen Wecker in Thätigkeit setzen, resp. selbstthätig ausschalten. Da jedoch in den meisten Betrieben ein solches Ausschalten unthunlich ist, wird durch Reserve-Zellen dafür gesorgt, dass die Spannung während des Betriebes konstant erhalten wird, indem der Spannungsabfall durch Zuschalten von Zellen, sei es von Hand oder automatisch, ausgeglichen wird.

219. Um diese Zuschaltung bequem auszuführen, wählt man eine Disposition für die Einschaltung der Batterie in der Weise, dass man den grössten Theil der Batterie definitiv hinter einander schaltet, die letzten Zellen (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ der Gesammtzahl)

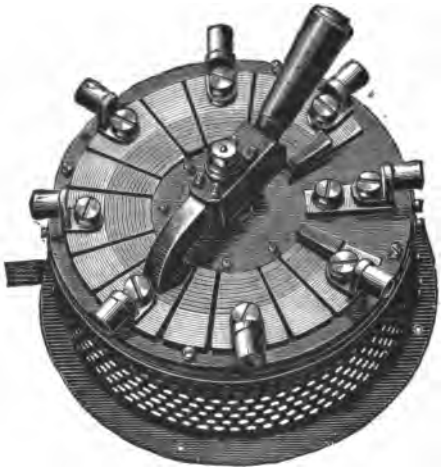


Fig. 72.

dagegen so ordnet, dass die positiven Platten an einen Umschalter gelegt werden, der entweder, wie ich es früher beschrieben habe, nach Art eines Stöpselrheostaten oder wie ein Kurbelrheostat mit Schleifkontakt eingerichtet, gestattet, diese Zellen nach einander zu- oder abzuschalten. Der Stöpselschalter hat den Fehler, dass er für einen Augenblick den Strom unterbricht, und wenn diese Unterbrechung auch von geringster Dauer ist, sie ist doch störend und für verschiedene Theile des Betriebes schädlich. Beim älteren Kurbelschalter trat der andere Uebelstand ein, der für die Batterie noch verderblicher wirkt, dass das neu hinzugeschaltete Element für den Augenblick, dass der Kontakt auf zwei benachbarten Kontaktstücken ruht, kurzgeschlossen wurde und so durch diese

Zelle ein Strom von enormer Stärke hindurchging. Diesen Uebelstand zu beseitigen, ist die Aufgabe mehrerer neuen Zellenschalter. Schon Ayrton und Perry haben, meines Wissens zuerst, die Zuschaltung einer neuen Zelle mit Einschaltung eines Widerstandes verbunden, so dass das neue Element nie kurz geschlossen ist. Es wird dann, nachdem das Element den übrigen angeschlossen ist, der Widerstand wieder ausgeschaltet; so wird die Spannung in zwei Absätzen erhöht und gleichzeitig das Element geschont. Diese Einschaltung kann von Hand oder automatisch geschehen.

Die beistehende Figur (Fig. 72) zeigt einen solchen Zellenschalter, wie ihn Uppenborn nach der Konstruktion der Hagener Akkumulatoren-Fabrik beschreibt[6]). Die Leitung zum Betriebe liegt an der Kurbelaxe; die breiten Kontaktflächen stehen mit den positiven Platten der Regulirzellen der Reihe nach durch die aufgeschraubten Messingenden der Zuleitungen in Verbindung. Verschiebt man nun die Kurbel zur Einschaltung einer neuen Zelle, so geht der Kontakt nicht ohne Weiteres auf eine andere breite Fläche über, sondern auf eine zwischenliegende schmale; diese aber steht mit der folgenden breiten durch einen entsprechenden Widerstand, „den Zwischenwiderstand", in Verbindung, der, auf Schiefer gewickelt, unterhalb des Deckels dieses Schalters liegt. So wird auch in dem Augenblick, wo der Hebel auf beiden Kontaktflächen ruht, das neu einzuschaltende Element nicht kurz, sondern durch den gleichzeitig eingeschalteten Widerstand geschlossen. Dreht man weiter, so wird der Widerstand ausgeschaltet, und jetzt ist die Spannung um 2 Volt erhöht. So wird dieser Spannungszuwachs in 2 Sprüngen ausgeführt. Arbeitet man in einer Beleuchtungsanlage mit 100 Volt Lampen, so wird ein Sprung um 1 Volt Spannung weder für die Lichtintensität, noch für die Anlage selbst äusserlich bemerkbar werden.

Die zwischen den breiten und schmalen Kontaktscheiben liegenden Zwischenwiderstände kann man dadurch vermeiden, dass man den Kontakthebel dreitheilig macht. Die 3 Theile sind von einander isolirt, die beiden äusseren stehen durch den Zwischenwiderstand, der auf dem Hebel selbst angebracht ist, in Verbindung und stehen so weit von einander ab, dass sie gleichzeitig grade 2 auf einander folgende breite Kontaktflächen berühren.

---

[6]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 176.

Die zwischenliegenden schmalen Flächen sind beseitigt, statt dessen ist der zwischen den Kontaktflächen liegende Raum durch eine Glasplatte gleicher Höhe bedeckt, sodass die Schleifflächen des Hebels stets in der gleichen Höhe gehalten werden. So hat man nur 1 Zwischenwiderstand nöthig, indem die neu einzuschaltende Zelle zunächst durch diesen Widerstand geschlossen wird. Erst wenn die mittlere Schleiffläche des Hebels auf der Kontaktfläche ruht, ist das Element ohne Widerstand zugeschaltet.

220. Man kann diesen Spannungszuwachs noch langsamer herbeiführen durch den Schaltapparat von Müller, wie er in der Schuckert'schen Fabrik in grösserem Maassstabe hergestellt wird [7]).

In nebenstehender Figur (Fig. 73) ist der Müller'sche Schalter in Verbindung mit Dynamo- und Lichtleitung dargestellt. Die Batterie liegt parallel zur Maschine, der Zellenschalter ist rechts in der Figur. Die positiven Platten der Regulirzellen stehen in Verbindung mit den Kontaktstücken c_1, c_2, ... c_6, welche rechts und links von der Spindel f in Schleifplatten enden. Zwischen je zweien solcher Platten c_1, c_2 etc. liegen andere Schleifstücke a_1, a_2 ..., welche links an der leitenden Schiene C_1, rechts an der Schiene C_2 sitzen. Diese beiden Schienen sind unter sich verbunden mittels des Widerstandseinschalters w. Auf der Spindel f, die durch das Rad A mit dem Griffe h drehbar ist, wird ein Schlitten T verschoben. Derselbe trägt zwei isolirte Kontakt-Arme b_1 und b_2. Da die Stücke c_1, c_2 etc. von links nach rechts schräg verschoben sind, können die beiden Arme b_1 und b_2 niemals gleichzeitig auf zwei Stücken ruhen, sondern entweder b_1 verbindet eine Kontaktfläche c_1 mit der Schiene C_1, oder b_2 verbindet dieselbe Zelle mit der Schiene C_2. Im letzteren Falle geht der Strom direkt von der Zelle in die Lichtleitung, im ersteren passirt er den Widerstandsschalter w. In der gezeichneten Stellung des Schlittens verbindet der Kontaktarm b_1 die Zelle z_6 und alle hinterliegenden durch c_6 links mit C_1, von da geht der Strom durch l und w nach C_2 und zur Lichtleitung. Soll nun eine neue Zelle z_5 eingeschaltet werden, so wird durch Drehung des bei w liegenden Hebels der Widerstand ausgeschaltet, durch Drehen der Spindel f der Schlitten bis zur Linie xy verschoben, so dass nun b_2 das Stück c_6 rechts mit C_2 verbindet.

[7]) Elektr. Zeitschrift 1891, pp. 2 u. 153.

Jetzt schaltet man den ganzen Widerstand w zwischen l und C_2 und verschiebt den Schlitten weiter nach u v. In dieser Lage berührt b_2 noch c_6 und C_2 und gleichzeitig b_1 den Kontakt c_5 und die Schiene C_1, aber das Element z_5 ist nicht kurzgeschlossen,

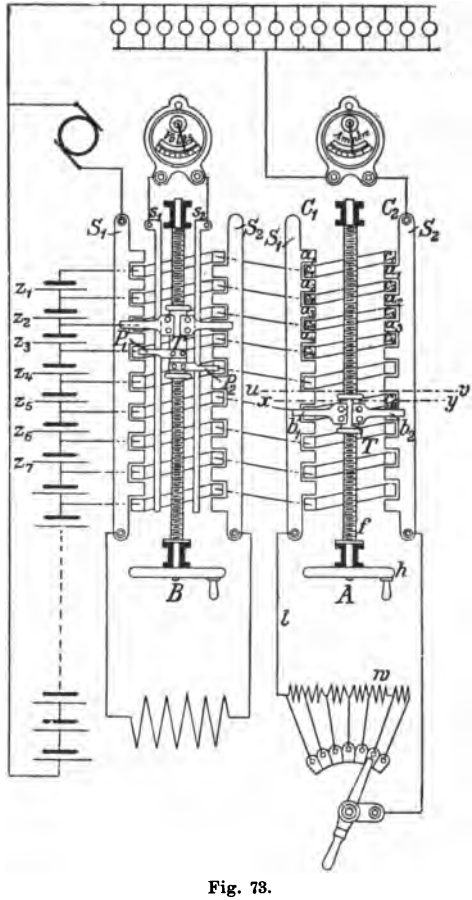


Fig. 73.

sondern durch den ganzen Widerstand w. Dreht man die Spindel f weiter, so dass nun links der Kontakt allein schliesst, und schaltet w aus, so ist die Zelle z_5 vollständig zugeschaltet. Auf diese Weise kann man den Sprung in der Spannungszunahme kleiner machen.

In der Figur ist links von A noch eine analoge Schaltvorrichtung B für den Ladeprocess angebracht, hiermit ist aber ein Spannungsmesser für die einzelne Zelle verbunden, indem am Schlitten T noch zwei gegen einander verschobene Kontaktarme P_1 und P_2 angebracht sind, welche die Zellen mit den Gleitbahnen s_1 und s_2, zwischen welche ein Voltmeter eingeschaltet ist, verbinden. Dadurch misst man die Spannung des einzelnen Elementes.

Es ist selbstverständlich, dass sowohl für diesen, wie für den vorher beschriebenen Schalter statt des Handbetriebes automa-

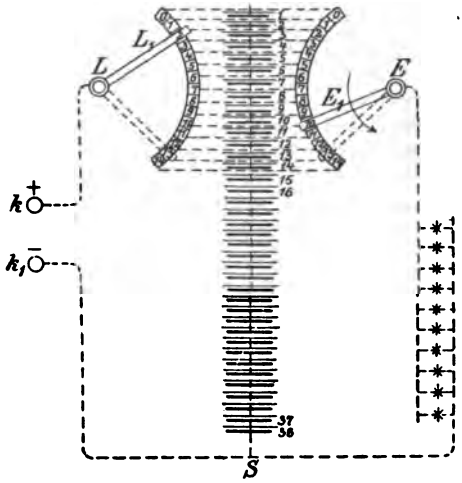


Fig. 74.

tischer Betrieb eingerichtet werden kann. Man hat nur nöthig, in die Lichtleitung, resp. in die Arbeitsleitung ein Kontaktvoltmeter einzuschalten, welches bei Spannungszunahme nach der einen Seite, bei Spannungsabnahme nach der anderen Seite einen Stromkontakt schliesst, wodurch ein polarisirtes Relais in Thätigkeit gesetzt wird. Durch dasselbe werden Elektromagneten erregt, die die Drehung der Kurbel, resp. der Spindel besorgen. Will man die Drehung nicht durch Elektromagnete direkt bewirken lassen, so kann man mittels Uhrwerk und zweier durch das Relais gehemmter Sperrräder die Drehung besorgen.

221. Der im vorigen Paragraphen beschriebene Einfach-Zellenschalter reicht für alle Betriebe aus, wo die Ladung und Ent-

ladung zu getrennten Zeiten vorgenommen werden können, so dass während der Ladung nicht gleichzeitig Strom abgegeben wird, wobei es gleichgültig ist, ob für die Entladung die Batterie allein oder parallel mit der Dynamomaschine Strom in die Leitung sendet. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn neben dem Laden der Zellen gleichzeitig Strom in die Leitung abgegeben werden muss, wie es in Centralen gewöhnlich der Fall ist. Dann geht der gesammte Strom durch alle Zellen während der Ladung, und die im Zellenschalter liegenden Zellen werden stets überladen. Das verhütet der Müller'sche Doppelzellenschalter, wie er in Fig. 74 schematisch dargestellt ist. Derselbe gestattet, während der Ladung mit dem Schalthebel L_1 diejenigen Zellen auszuschalten, welche voll geladen sind, während durch E eine andere Zellenzahl den Strom abgiebt für die Leitung. Ist die Gesammtladung vollendet, so arbeiten Maschine und Batterie parallel auf die Leitung, indem E_1 und L_1 stets an die gleiche Zelle gelegt werden. Bei diesem Doppelzellenschalter werden die zwischen L_1 und E_1 liegenden Zellen durch den ganzen Strom durchlaufen, daher stark beansprucht, desswegen wählt man für die im Schalter liegenden Zellen oft Platten von grösserer Dimension als in den übrigen Zellen.

Bei Vorhandensein eines Dreileitersystems wird die Schaltung eine andere und stellt sich in der einfachsten Form in dem ebenfalls von Müller für die Barmer Centrale gegebenen Schaltungsschema, Fig. 75, dar. Die beiden zwischen dem äussern und dem Mittelleiter liegenden Batteriehälften sind, für sich betrachtet, genau so geschaltet wie in Fig. 74 für das Zweileitersystem.

Um die bei Einfach- und Doppel-Zellenschaltern oft störend wirkende ungleichmässige Ladung und Entladung der ersten Zellen zu vermeiden, ohne jedoch auf die Energie nutzlos verbrauchenden Vorschaltwiderstände zurückzukommen, hat Corsepius[8]) eine Stromverzweigung mit Ausgleichswiderständen vorgeschlagen, die gestattet, die ersten Zellen zu entlasten, indem sie überschüssigen Strom durch die Ausgleichswiderstände von den Zellen fort auf die Leitung schicken und so die gleichmässige Beanspruchung der Zellen im Zellenschalter sichern.

222. Im Beleuchtungsbetrieb ist es unangenehm empfunden, dass die Maschinenspannung zur Ladung der Akkumulatoren

[8]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 322.

ca. 25 % höher sein muss als zur Speisung der Lampen, wenigstens, wenn die Batterie in der Entladung ausreichen soll, die Lampen ebenfalls zu speisen. Darum war verschiedentlich die Anordnung so getroffen, dass die Ladung immer nur zu einer Zeit stattfinden konnte, wo keine Lampen brannten. Um auch für diese Anlagen gleichzeitiges Brennen und Laden der Akkumulatoren zu ermöglichen, ist ausser in dem Schaltungsbuch der

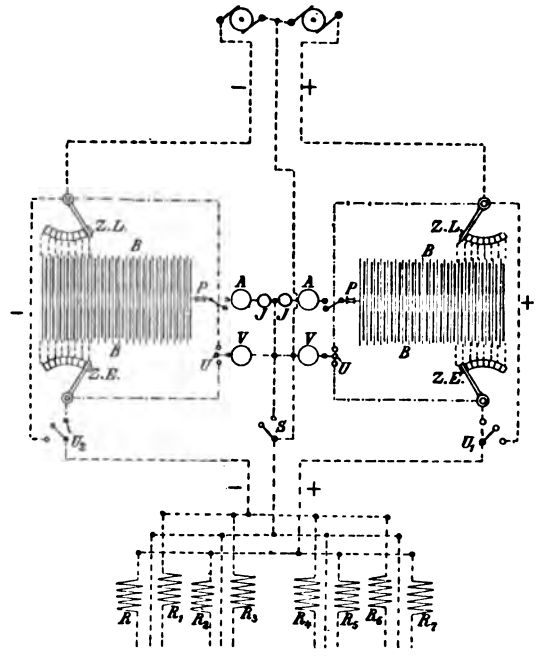


Fig. 75.

Hagener Akkumulatorenfabrik, von Scott & Sisling[9]) eine besondere Schaltung empfohlen, die wesentlich darauf beruht, dass die Maschine eine Compound-Wickelung mit einer Hülfsspule auf dem Anker erhält, die an einen besonderen Kommutator geschaltet ist. Diese Hülfsspule ist derart eingerichtet, dass ihre Spannung etwa 25 % der Spannung der Maschine beträgt. Zum Laden der Akkumulatoren ist nun von dem Hauptstromkreis eine Abzweigung

[9]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 534.

gemacht und in dieser die Hülfsspule hinter den Hauptstrom geschaltet. Dadurch erhöht sich die Spannung auf die gewünschte Ladungsspannung, und die Maschine kann die Lampen im Hauptstromkreis mit gewöhnlicher Spannung gleichzeitig speisen.

Einfacher lässt sich die erhöhte Ladungsspannung erzielen, wenn man durch den Strom der primären Maschine einen Gleichstromtransformator treiben lässt und den transformirten Strom hinter die primäre Maschine schaltet, wie es wohl zuerst auf der Frankfurter Ausstellung[10]) bei Ladung der grossen Batterie der Hagener Fabrik geschah, wo der Transformator 80 Volt zu den 150 Volt der primären Maschine hinzulieferte.

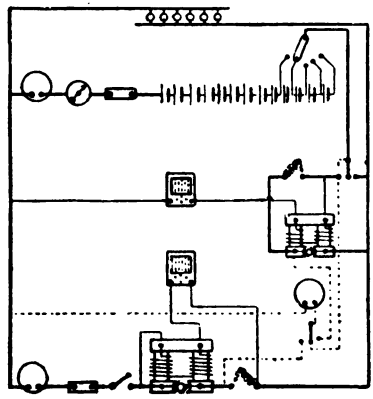


Fig. 76.

Wollte man mit dem Zellenschalter allein gleichzeitiges Laden und Brennen der Lampen ermöglichen, so müssten etwa 25—30% aller Zellen im Zellenschalter liegen. Sowohl diese übergrosse Konstruktion des Zellenschalters, wie auch die im Vorigen geforderte erhöhte Spannung der Maschine ist vermieden durch diese Zusatzmaschine. Die dann im einfachsten Fall bei Zweileiterbetrieb eintretende Schaltung zeigt Fig. 76. Während des Ladens werden die Lampen von der primären Maschine direkt gespeist. Gleichzeitig geht der Strom durch die Batterie und den Gleichstrom-Transformator und lädt mit erhöhter Spannung. Um diese Spannung der wachsenden Gegenspannung der Zellen entsprechend steigern zu können, braucht die Primärmaschine keinen veränderten

[10]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 501.

Gang zu bekommen, sondern die Zusatzmaschine wird mit wachsender Spannung eingeschaltet. Statt des Gleichstrom-Transformators kann man auch eine gewöhnliche Dynamomaschine als Zusatz verwenden und dieselbe direkt von der Dampfmaschine treiben lassen.

Um in einem Dreileitersystem eine von dem jeweiligen Stromverbrauch im Leitungsnetz unabhängige Ladestromstärke zu haben, kann man sich der zuerst von Uppenborn veröffentlichten

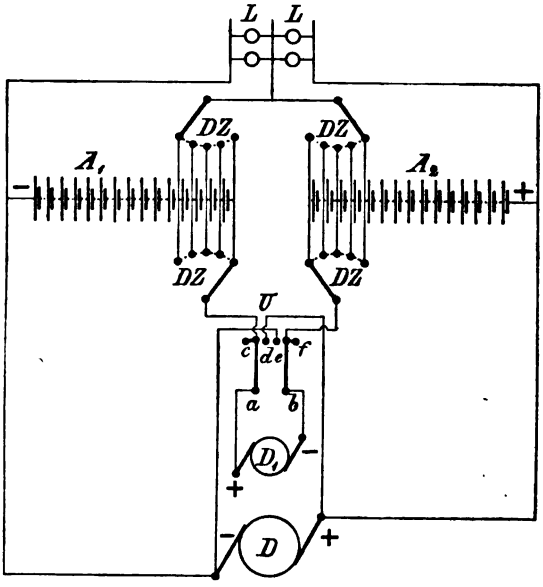


Fig. 77.

Schaltungsweise bedienen, wie sie Fig. 77 darstellt. Wenn die Batterien geladen sind, steht die Zusatzdynamo D_1 still, und die beiden Batterien sind parallel der primären Maschine auf das Leitungsnetz geschaltet, eventuell liefern sie allein den Verbrauchsstrom. Sollen beide Zellen gleichmässig geladen werden, so stellt man den Umschalter U in die dargestellte Lage, so dass die in Gang gebrachte Dynamo D_1 über a c einerseits und b f andererseits beide Batterien mit der erhöhten Spannung versieht. Ist eine der beiden Batterien allein zu laden, so schiebt man U nach rechts oder links, so dass entweder a mit c und b mit e, oder

a mit d und b mit f verbunden sind und so nur eine der beiden Hälften geladen wird.

Die von Uppenborn beschriebene Schaltung, wie sie von Kummer & Co. zuerst unter Patent ausgeführt ist, hat durch Livschitz eine Verbesserung erfahren durch Einführung des in Fig. 77 dargestellten Schaltungsschemas, welches nur eine Zusatzmaschine erfordert. Diese Anordnung hat eine weitere Ver-

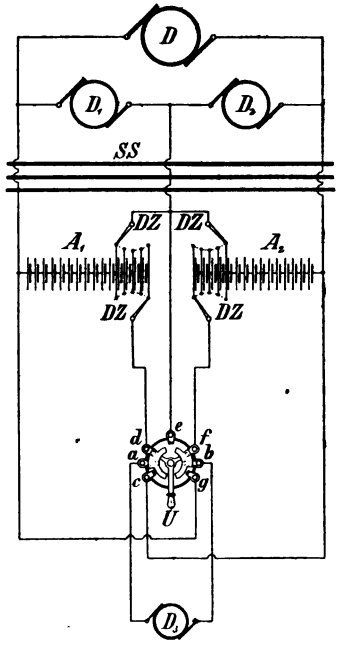


Fig. 78.

besserung durch das von Gruhn[11]) angegebene Verfahren erhalten, welches ermöglicht, die Zusatzmaschine D_3 (Fig. 78) auch zur Stromabgabe für die Sammelschienen der Verbrauchsleitung SS heranzuziehen. Mit dem Umschalter U, welcher mit seinen Kontaktsegmenten über den Kontakten a, b, c, d, e, f, g drehbar ist, können die beiden Polkontakte a und b, welche bis an die langen Kontaktbogen des Schalthebels ins Innere des

[11]) Elektr. Zeitschrift 1897, p. 676.

Kreises ragen, je mit c, d, e und g, f, e verbunden werden. Da diese letzten Kontaktflächen c, d, e, f, g aber nur bis zu dem kurzen äusseren Ansatzstück der Segmente reichen, kann niemals c mit d oder d mit e, resp. l mit f oder f mit g geschlossen werden. Dies muss vermieden werden, damit nicht die Batterien in sich kurz geschlossen werden. Man hat nun folgende Schaltungsmöglichkeiten: 1) die ganze Batterie $A_1 + A_2$ soll geladen werden. Der Stromlauf ist folgender:

$$D_3 - a - d - DZ - A_1 - D_1 - D_2 - A_2 - DZ - f - b - D_3.$$

2) A_1 soll nachgeladen werden; der Hebel wird nach links gedreht. Der Stromlauf ist folgender:

$$D_3 - a - d - DZ - A_1 - g - b - D_3.$$

3) A_2 soll nachgeladen werden; der Hebel wird nach rechts gedreht. Der Stromlauf ist:

$$D_3 - a - c - A_2 - DZ - f - b - D_3.$$

4) D_3 soll als Reserve für A_1 benutzt werden; der Hebel wird ganz links gelegt:

$$D_3 - a - e - SS - g - b - D_3.$$

5) D_3 soll als Reserve für A_2 benutzt werden; der Hebel wird ganz rechts gelegt:

$$D_3 - a - c - SS - e - b - D_3.$$

Es darf der Umschalter nur im stromlosen Zustande umgelegt werden.

Eine ähnliche Schaltung ist von Kügler[12]) angewendet. Die Hauptmaschine D_1 (Fig. 79) liefert die an den Schienen des Vertheilungsnetzes nothwendige Maximalspannung; die beiden Maschinen D_2 und D_3 je die Hälfte. Diese beiden Maschinen können geschaltet werden 1) auf Spannungstheilung, 2) auf Nachladung der + O Batterie, 3) auf Ladung der Zusatzzellen für sich, oder Ladung beider Batterien in Hintereinanderschaltung mit der Hauptdynamo, 4) auf Nachladung der O — Batterie, 5) auf Spannungstheilung in vertauschten Netzhälften. Die ganze Anlage enthält also nur 3 Maschinen, von denen D_2 und D_3 vollkommen vertauschbar sind. Ist also eine der beiden schadhaft, so schaltet man die zweite, je nach der Nothlage, auf die Netzhälfte, wo die grössere Belastung ist.

223. Eine andere Art, die zum Laden der Akkumulatoren nöthige hohe Spannung in der Maschine zu haben und doch die

[12]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 97.

gleichzeitig brennenden Lampen mit ihrer niedrigeren Spannung zu speisen, ist durch die von Trumpy angegebene Anordnung der Gegenzellen geboten, wie Fig. 80 zeigt. Vor Beginn der Ladung werden beide Hebel des Doppelzellenschalters, E und F, auf 1 gestellt, Ausschalter G steht auf 7, also werden die Lampen von C allein gespeist, und gleichzeitig wird die ganze Batterie A und B geladen. In dem Maasse, wie die Ladespannung steigt,

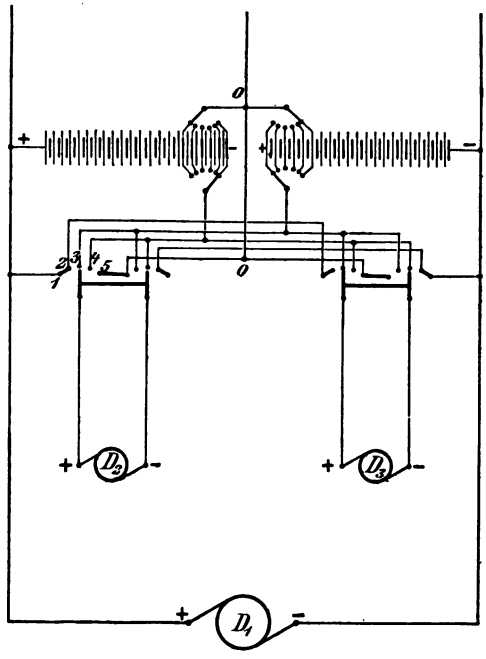


Fig. 79.

müssen Zellen von B durch Verschieben von E bis schliesslich auf 5 abgeschaltet werden von der Lichtleitung. Bis dahin sind die Zellen von B nahezu voll geladen, und man hat F bis 5 zurückgeschoben; jetzt wird G auf 8 gestellt, so dass nur A direkt geladen wird. Verschiebt man nun F von 5 bis 1 und eventuell E von 5 bis 2, so werden jetzt die Zellen B durch den Lichtleitungsstrom geladen. Sind alle Zellen geladen, so sind sämmtliche Zellen B in Gegenschaltung. Wird jetzt entladen ohne Maschine oder bei erhöhtem Konsum, so muss F allmählich von

1 auf 2 bis 5 gestellt werden. Dann legt man G wieder auf 7, und die Regulirung der Spannung in der Lichtleitung besorgt jetzt nur E. Durch diese Anordnung bringt man die Anzahl der Zellen im Zellenschalter auf die Hälfte herab, und dadurch wird die Anlage billiger.

Nach demselben Princip sind mehrere Zellenschalter konstruirt, und diese Gegenzellen haben vielfache Anwendung in der

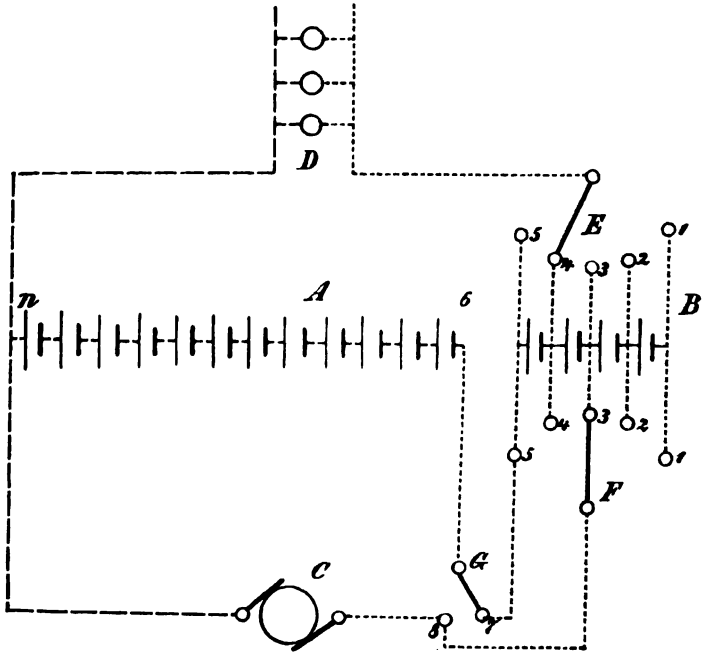


Fig. 80.

Praxis erfahren. Auf die Beschreibung der verschiedenen Formen von Zellenschaltern einzugehen, halte ich für nicht angezeigt, nachdem das Princip, wonach dieselben gebaut sind, auseinander gesetzt ist. Beschreibung, Abbildung und Preis findet jeder Interessent in den Preisverzeichnissen der verschiedenen Firmen, nicht nur derjenigen, welche Akkumulatoren bauen, sondern vor Allem auch der Maschinen und Installationen Bauenden.

B. Der Akkumulator im Laboratorium.

224. Die Akkumulatoren haben bei der Einrichtung eines Laboratoriums eine so allgemeine Verwendung gefunden, dass man kaum noch ohne Batterie wird arbeiten mögen. Es ist zunächst die grosse Stromstärke, welche den Akkumulator für viele Zwecke nutzbar macht, wozu man früher zahlreiche Elemente parallel schalten musste, verbunden mit der bequemen Art, die Stromstärke oder die Spannung zu ändern. Um einen Draht von 0,4 mm^2 Querschnitt und $^1/_2$ m Länge zur Weissgluth zu bringen, bedarf man z. B. einer Stromstärke von 6 A. bei einer Spannung von 2 Volt; ein solcher Draht hat einen Widerstand von ca. 0,34 Ω. Sei der Widerstand in den zur Verfügung stehenden zwei Akkumulatoren und der gesammten Zuleitung 0,3 Ω, so würde, wenn die beiden Elemente hinter einander geschaltet sind, die Stromstärke sein $\frac{4}{0{,}64}$, d. h. ca. 6 A. Zwei solche Elemente können dann einen solchen Draht $n = \frac{\text{Kapazität}}{6\ \text{A}}$ Stunden lang glühend erhalten. Setzt man an die Stelle des Platindrahtes eine 4 Volt-Glühlampe, so hat man die Möglichkeit, auch mit den zwei Zellen ein Licht zu speisen. Bei Kauterisation und bei Beleuchtung der Höhlungen des menschlichen Körpers ist diese Verwendung des Akkumulators von grösster Bedeutung. Es werden zu dem Zwecke kleine Akkumulatoren, die bequem zu transportiren sind, hergestellt. —

Hat man eine motorische Kraft nöthig von geringer, aber gleichmässiger Stärke, so liefert die Batterie mit einem Elektromotor die günstigste Kraftquelle. Es war z. B. für eine wissenschaftliche Untersuchung nöthig, einen Apparat in konstanter Rotation zu erhalten, dieses erforderte 1/20 Pferdestärke. Es stand ein Elektromotor für 16 Volt Spannung zur Verfügung. Diesen zu treiben wurden acht Akkumulatoren hinter einander geschaltet; diese müssen liefern, wenn 50 % Nutzeffekt für den Motor gerechnet werden: $\frac{1}{10} \cdot 736$ V.A. = 73,6 V. A., d. h. die Akkumulatoren geben einen Strom von 4,6 A. Da die Kapazität der Zelle mit 40 A. St. angegeben war, so konnten die acht Zellen den Motor fast 9 Stunden treiben. Um auch für den letzten Theil des Betriebes gleichmässigen Gang zu haben, wo die Spannung nicht mehr

2 Volt beträgt, hätte man besser 9 Zellen genommen, die bei der mittleren Spannung von 1,9 p. Zelle 17,1 Volt und beim Schluss noch 16,2 Volt geliefert hätten.

In ähnlicher Weise lassen sich die Akkumulatoren zu vielen Arbeiten im Laboratorium verwenden und werden mehr und mehr den Gebrauch von Primärelementen überflüssig machen und dadurch viel Zeit sparen. Besitzt man im Laboratorium Anschluss an eine Centrale, so wird man auch dann eine Batterie nicht entbehren wollen. Da die Leitungsspannung der Centrale stets hoch ist, gewöhnlich 110 Volt, ist dieselbe für viele Zwecke des Laboratoriums nur unter Anwendung eines grossen Vorschaltwiderstandes zu gebrauchen, dadurch geht aber viel Energie verloren. Doch werden die wenigsten Laboratorien neben der Lichtleitung auch eine Batterie von 40—45 Zellen aufzustellen in der Lage sein, wie sie von der Leitung ohne Vorschaltwiderstand geladen werden könnte. Aber auch kleine Batterien lassen sich mit Nutzen von der Lichtleitung laden, indem man als Vorschaltwiderstand Lampen verwendet, die ohnehin gebrannt werden müssen, oder solche Arbeitsleistungen vorschaltet, die ohnehin zu leisten wären. Man hat durch Ampèremeter stets dafür zu sorgen, dass die richtige Stromstärke zum Laden vorhanden ist. Selbst die kleinsten transportablen Akkumulatoren sind auf diese Weise bei geeigneter Disposition ohne Energieverlust zu laden. Hat man keinen hinreichend grossen Drahtwiderstand zur Verfügung, so ist ein Wasserwiderstand am bequemsten, durch Verschieben der Elektroden bietet sich mühelos die Möglichkeit, die Stromstärke stets konstant zu erhalten. Ist eine Lichtleitung nicht vorhanden, so ist man entweder auf Primärelemente angewiesen oder auf andere Elektricitätsquellen. Die Ladung mit Bunsen-Zellen ist dann vortheilhafter als mit Zellen niederer Spannung, z. B. Leclanché-schen oder Meidinger'schen. In allen Fällen wird die Ladung, wenn nicht sehr viele Primärelemente eingeführt werden, lange Zeit dauern. Sehr viel bequemer sind zu diesem Zwecke Thermosäulen. Man schaltet dann die Zellen neben einander, da die E. M. K. der Thermosäule keine hohe zu sein pflegt, z. B. von einer 66paarigen Gülcher'schen Zelle nur 4 Volt. Hat man z. B. 5 Zellen von 20 A. St. Kapazität und schaltet sie parallel an die Gülcher'sche Säule, welche ca. 2 A. Stromstärke liefert, so ist die Batterie in 50 Stunden geladen. Aber die Thermosäule fordert während dieser Zeit keinerlei Wartung. Sind die

Zellen geladen, so werden sie wieder hinter einander geschaltet, und man verfügt dann über höhere Spannung.

225. Für messende Versuche sind die Akkumulatoren besonders wegen ihrer hohen Spannung und grossen Konstanz vielfach benutzt worden. Nach dem in Fig. 65 dargestellten Entladeschema ist die Spannung eines Akkumulators, der mit normaler Stromstärke entladen wird, für mehrere Stunden von der ersten halben Stunde an konstant und ist die Konstanz kaum durch ein anderes Element übertroffen, mit Ausnahmen des Normal-Daniell. Daher ist die Akkumulatorzelle für die Messung elektromotorischer Kräfte sehr geeignet. Neben der Konstanz ist aber ganz besonders die hohe Spannung und die leichte Zusammenstellung des Elementes von Werth. Zwei Bleistreifen in verdünnte Säure gesteckt, einige Zeit formirt, geben ein Element mit 1,9 bis 1,8 V. Spannung. Es ist kaum etwas Bequemeres zu wünschen. Daher hat man schon seit langer Zeit diese einfache Art Akkumulatoren als „Hochspannungs"-Akkumulatoren ausgebildet. Besonders sorgfältig konstruirt wird eine solche Batterie von Klingelfuss in Basel. Eine grosse Anzahl kleiner Reagensgläser bildet die Zellen; die Bleistreifen sind umgebogen von einer Zelle zur andern, so sind 5 oder 10 Zellen hinter einander geschaltet. Die Anfangs- und Endplatte dieser Batterie ist mit Kupferdrähten verlöthet, welche in Quecksilbernäpfchen tauchen. Um die aus mehreren hundert Einzelzellen bestehende Batterie zu laden, schaltet man die Theilbatterien parallel, indem die Quecksilbernäpfchen aller positiven Pole mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden werden, alle auf der entgegengesetzten Seite mit dem negativen. So kann man mit 13, resp. 26 Volt laden, jenachdem 5 oder 10 Zellen dauernd hinter einander geschaltet sind. Zur Entladung schaltet man dann alle Gruppen hinter einander, so dass 1000 Zellen dann ca. 2000 Volt Spannung repräsentiren. Für die wirkliche Ausführung einer solchen Batterie müssen aber noch einige Vorsichtsmassregeln angewendet werden, damit nicht nach kurzer Zeit die ganze Batterie unbrauchbar ist. Es ist gut, die Zellen sorgfältig zu isoliren. Zu dem Ende stellt man jedes Glas auf einen kleinen Oelisolator, ebenfalls jedes Quecksilbernäpfchen. Bei der lebhaften Gasentwicklung wird Flüssigkeit mitgerissen und überzieht bald die Enddrähte, welche in das Quecksilber tauchen, mit einer Säureschicht, welche die Löthstelle angreift und das Kupferende, sowie das Quecksilber mit Sulfat überzieht.

Man wendet dagegen, ebenso wie bei den gewöhnlichen Akkumulatoren, Vaselinöl an und schmiert die Löthstelle, wie auch das aus dem Quecksilber herausragende Stück Kupfer damit sorgfältig ein, nachdem man das Metall gründlich getrocknet hat. Die Schicht braucht nur dünn zu sein, um einen vollständigen Schutz zu gewähren auf lange Zeit. Andererseits wird das Ausspritzen der Säure verhütet, indem man auf dieselbe etwas Oel bringt; eine 2 mm dicke Schicht genügt, um dies Mitreissen der Säure beim Entweichen der Gasblasen zu verhindern. Um ein etwaiges Berühren der Bleiplatten in den Zellen zu verhindern, kann man kleine Glasröhren zwischen dieselben stecken, auch dürfen die Bleistreifen nicht bis zum Boden der Gläser reichen, um Platz für die etwa abfallende Oxydschicht zu lassen.

Formirt wird ein solcher Akkumulator nach dem Planté-Verfahren, indem die Bleistreifen in grösseren Gefässen gleichzeitig dem abgekürzten Planté-Verfahren unterworfen werden. Beim Laden ist es besonders wichtig, nicht zu starke Ströme zu verwenden, pr. Quadratdecimeter Elektrodenfläche soll nicht über 0,3 A. Stromdichte verwendet werden, ebenso stark darf der Entladungsstrom sein. Im Uebrigen gilt von der Behandlung dieser Akkumulatoren dasselbe wie von den gewöhnlichen. Hat man eine Lichtleitung mit 110 Volt zur Verfügung, so macht sich die Ladung noch bequemer, indem man von vornherein die Zellen zu je 40 hinter einander schaltet und daher weniger Quecksilbernäpfchen und Umschalter anzuwenden braucht. Beim Experimentiren mit der Batterie muss man natürlich vorsichtig sein, da die hohe Spannung sehr heftige Schläge verursacht. Eine sehr ausführliche Beschreibung einer Behandlung von Hochspannungs-Akkumulatoren gab Zehnder[18]), welcher auch zeigt, wie man verdorbene Batterien wieder restauriren kann.

C. Stationäre Betriebe.

226. Schon bei Besprechung der Schaltung musste verschiedentlich auf die Verwendung der Akkumulatoren in Beleuchtungs-Centralen hingewiesen werden, da nach dem sich dort geltend machenden Bedürfnisse die Schaltungen erfunden, resp. konstruirt waren. Was nun die Verwendung von Akkumulatoren in Centralen für elektrisches Licht oder Kraftlieferung angeht,

[18]) Wiedem. Annal. Bd. 60, p. 47. 1897.

so wollen wir keine Worte verlieren über den allgemein anerkannten Nutzen der Kraftaufspeicherung. Abneigung oder Widerstand gegen die Akkumulatoren in solchen Betrieben wurde stets mit der finanziellen Seite der Frage oder mit der Unsicherheit des Wirkungsgrades der Batterien begründet. Beides ist heute nicht mehr verwendbar. Dass die Akkumulatoren durchschnittlich 20 % Kraftverlust bedingen, ist unbezweifelt. Diese 20 % können aber nicht einfach dem Kohleverbrauch zugezählt werden, da die Einführung der Batterie eine erheblich bessere Ausnutzung der verbrauchten Kohle bedingt, so dass besonders bei grossen Centralen mit sehr variabler Belastung die Ladung der Batterie nicht nur keinen Kohlenverbrauch mehr als in reinem Maschinenbetriebe bedingt, sondern im Gegentheil der Betrieb sehr viel wirthschaftlicher durch die Batterie wird. Eine noch heute beachtenswerthe Auseinandersetzung über die Frage: soll eine Centrale Akkumulatoren haben oder nicht, findet sich in dem Gutachten der Herren Kittler, Weber und Uppenborn über die Frankfurter Centrale [14]), wo das Resultat ein für Akkumulatoren günstiges ist. In welchem Maasse die Einführung der Akkumulatoren [15]) in den Betrieb der Centralen Deutschlands zugenommen hat gegen den Stand vor 5 oder gar 10 Jahren, ist aus der für den 1. März 1897 veröffentlichten Uebersicht erkennbar; während im Jahre 1890 noch nicht 10 % der vorhandenen Anlagen Batterien aufzuweisen hatten, waren am 1. März 1897 unter den 253 Orten mit Centralen nur 75 ohne Akkumulatoren, d. h. ca. 60 % hatten Batterien aufgestellt, deren Leistung im Vergleich mit der reinen Maschinenleistung der betreffenden Orte, schwankte von 10 % im Minimum bis zu 342 % im Maximum. Die Gesammtleistung aller 265 Centralstationen war so, dass die Kilowattzahl der Akkumulatoren 16,2 % der Leistung der Maschinen betrug, wobei auch die Centralen mit Wechsel- und Drehstrom mitgezählt sind. Für die Centralen mit Gleichstrom würde sich eine erheblich grössere Zahl ergeben.

Die gleiche Beobachtung bietet sich für die Schweizer Centralen. Im Jahre 1894/95 waren unter 189 Neuanlagen, resp. Erweiterungen 87 Akkumulatorenanlagen. Während 1893 unter 677 Beleuchtungsanlagen nur 161 Akkumulatorenstationen waren,

---

[14]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 130.
[15]) Elektr. Zeitschrift 1897, p. 379.

stieg die Zahl in 1895 auf 248 Akkumulatorenstationen unter 866 Beleuchtungsanlagen, d. h. von 23,8 % auf 28,6 %. Im 6jährigen Mittel war der Zuwachs der Beleuchtungsanlagen 118 %, aber an Akkumulatorenanlagen 268 %.

227. Die Art der Verwendung ist nach den örtlichen Verhältnissen sehr verschieden. Zunächst handelt es sich um Centralen mit geringer disponibler Kraft (Wasser). Diese Kraft werde dauernd gleichmässig verwendet, um am Tage oder in den späteren Nachtstunden eine Batterie zu laden, während diese Abends die Speisung der Lampen, sei es allein, sei es parallel mit der Maschine, zu versorgen hat. Die Schaltung ist im ersteren Falle sehr einfach. Man wählt die Nebenschluss-Dynamo so, dass die Spannung ca. 2,7 Mal der Anzahl der Elemente ist, sodass voll geladen werden kann. Dann ist die Maschine aber nicht geeignet, mit derselben Spannung die Lampen zu speisen, da diese eine Spannung von n. 1,8 V. erfordern, wenn n die Anzahl der zur Versorgung nothwendigen Elemente bedeutet. Es muss dann also entweder die Batterie allein die Lampenversorgung übernehmen, oder die Maschine muss um ca. 30 % ihrer Spannung erniedrigt werden. Für letztere Methode habe ich die Schaltung bereits angegeben. Ebenfalls ist für Dreileiter- wie Zweileitersystem bereits die Schaltung angegeben für den Fall, dass die Lampen allein von der Batterie gespeist werden. Es bestehe z. B. das Bedürfniss, für 400 Glühlampen à 12 HK Strom zu liefern, und es sei disponibel eine Wasserkraft mit einem mittleren Effekt von 16 P., so ist ein direkter Maschinenbetrieb nicht möglich, denn die 400 Lampen erfordern $\frac{400 \cdot 12}{208}$ P = 23 P. Bei den 400 Lampen sei maximal auf 400·6 Brennstunden zu rechnen, so wäre das Erforderniss in dieser Zeit 138 P. Die Wasserkraft liefert in 18 Stunden 288 P. Benutzt man also die Wasserkraft während 18 Stunden und rechnet 50 % Verlust durch Dynamo, Leitung und Akkumulatoren, so können in den 18 Stunden in einer Batterie ca. 144 P. nutzbar gesammelt werden, und der Betrieb ist gesichert.

Ein anderes Beispiel: In einem Fabrikbetriebe ist die Maschine durchgängig nicht voll belastet, nur während 4—5 Stunden am Tage hat sie volle Belastung. In der übrigen Zeit schwankt die disponible Zahl von Pferdekräften zwischen 20 und 40, im Mittel 25. Diese werden nutzbar gemacht, um mittelst einer auf die

Maschinenwelle zu schaltenden Dynamomaschine von 107 V. eine Batterie von 40 Zellen zu laden. Wenn die Maschine mit einem Wirkungsgrad von 81 % arbeitet, liefert sie 140 A. In 12 Stunden speichert sie in Akkumulatoren 1680 A. St. auf, und diese reichen aus, um für 4 Stunden, wo die Maschine voll belastet arbeitet, die Beleuchtung zu übernehmen. Bei dieser Einrichtung sind als Betriebskosten lediglich die Abnutzung der Apparate und Zellen einzustellen, da der Kohlenverbrauch für die Dampfmaschine nicht wesentlich geringer ist, ob dieselbe mit einem solchen Ueberschuss, wie angenommen war, läuft oder voll belastet.

228. In grossen Lichtcentralen ist die Akkumulatorenbatterie für drei verschiedene Zwecke eingeführt. Einmal als Stromquelle für die Tagesstunden und die späteren Nachtstunden. Die Einrichtung der Maschine ist dann auf das Maximalbedürfniss der ganzen Anlage eingerichtet und arbeitet während 6—10 Stunden je nach der Jahreszeit. In dieser Arbeitszeit der Maschine wird die Akkumulatorenbatterie mitgeladen. Da die Spannung derselben der angewendeten Lampenspannung entsprechen muss wegen des zeitweilig nur durch die Batterie gelieferten Strombedarfs, so ist mit Zusatzdynamo, resp. Gegenzellen zu laden. Hört der Hauptkonsum auf, so werden die Maschinen nach und nach abgeschaltet, bis schliesslich die Batterie allein im Stromkreise bleibt und für den Rest der Lampen den Strom liefert. Die Kapazität der Batterie berechnet sich sehr einfach aus der ganz willkürlich zu wählenden Grenze des Verbrauchs, bis zu welcher die Batterie den Strom liefern soll, resp. wann Maschinenbetrieb eintreten soll. Diese Grenze wählt man sachgemäss so, dass die eingeschaltete Maschine stets nahezu voll belastet arbeitet. Daraus ergiebt sich, dass die Batterie maximal geben soll x Amp. Die mittlere Stromstärke sei y Amp. während des Akkumulatorenbetriebes, so muss die Kapazität $y \cdot t$ A. St. sein, wenn t die Zeit des ruhenden Maschinenbetriebes ist. Man hat also eine Type zu wählen, welche $y \cdot t$ A. St. Kapazität hat, aber auch gestattet bis zu x A. Stromstärke zu entnehmen. Wollte man lediglich die Kapazität berücksichtigen, so würde man eventuell zu Typen kommen, welche x A. überhaupt nicht zulassen. Es giebt nun viele Typen, welche zeitweilige Steigerung der Stromstärke auf den doppelten des normalen Betrages zulassen (s. Tabelle). Hat man die Wahl des x also so getroffen, dass es höchstens 2 y beträgt, so genügt eine Batterie von $y \cdot t$ A. St. Kapazität. Der Vortheil dieses Be-

triebes ist, dass die Maschinen stets voll belastet arbeiten sollen. Allein es lässt sich das doch nicht erreichen, da der Konsum selbst in den Stunden stärkster Beanspruchung ein oft sehr stark schwankender ist. Es ist daher die 2. Verwendung des Akkumulators vortheilhafter.

Die Maschine wird nicht für den Maximalbedarf gewählt, sondern so, dass Maschine + Batterie diesem Bedürfniss entspricht, Maschine und Batterie sollen also in reinem Parallelbetrieb auf die Leitung arbeiten. Hierbei kann man wieder insofern willkürlich verfahren, als man von vornherein feststellt, einen wie grossen Theil des Gesammtbedarfs die Maschine und wie viel die Batterie liefern soll. Dann ergiebt sich aus gegebener Gesammtleistung, aus der maximalen Stromstärke und dem Verhältniss von Batterie zur Maschine, die Zeit der Maschinenarbeit angenähert. Es sei z. B. das Maximalerforderniss 400 A., der Gesammtbedarf eines Tages in maximo 2000 A. St., die Entladezeit des Akkumulators sei 4 Stunden, derselbe soll mit Max. 150 A. entladen werden, so dass der Maschine 250 zufallen in max. Das Güteverhältniss der Batterie werde zu 0,9 gerechnet; so ist die Kapazität $= 4 \cdot 150 = 0{,}9\,(t \cdot 250 - S)$, wenn S die von der Maschine in die Leitung gegebene Strommenge bedeutet; andererseits ist $S + 4 \cdot 150 =$ dem Gesammterforderniss $= 2000$ A. St., daraus folgt $t = \frac{4 \cdot 150 + 0{,}9\,(2000 - 4 \cdot 150)}{0{,}9 \cdot 250} = 8{,}27$ Stunden. — Während dieser Zeit wird also die Maschine arbeiten und stets vollbelastet laufen, um die Batterie gleichzeitig zu laden.

229. Am günstigsten arbeiten die Maschinen nach Uppenborn[16]) bei Dauerbetrieb, dann beträgt der Kohlenverbrauch für eine effektive Pferdestärke ca. die Hälfte desjenigen bei 2 stündigem Betrieb und ca. $^2/_3$ des bei 4 stündigem Betrieb. Setzt man also 24 stündigen Betrieb voraus, so kann man in dem gegebenen Beispiel die Grösse der Batterie sofort berechnen, man kommt dann auf solche Theilung, dass der Batterie von den 2000 zu leistenden A. St. 1400 zufallen, und die Maschine nur 600 A. St. direkt in die Leitung liefert (dabei ist in die Formel 23 stündiger Betrieb eingesetzt wegen der für die Wartung der Maschine nothwendigen Pause). Bei diesem Betriebe ist von Werth die Einrichtung von Akkumulatorenunterstationen. Ist das Leitungsnetz sehr aus-

[16]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 178.

gedehnt, so würde man bei Berechnung der Leitungsstärken zu ganz abnormen Dimensionen kommen, wenn das ganze Gebiet direkt so versorgt werden sollte, dass in der Nähe der Maschine und in einigen Kilometern Entfernung Lampen von gleicher Spannung brennen sollten. Man legt desshalb in der entsprechenden Entfernung von der Centrale Akkumulatorenunterstationen an, welche am Tage von der Maschinenstation geladen werden und die Lichtversorgung dann ganz selbständig für den betreffenden Stadttheil übernehmen. Solche Unterstationen sind in grösseren Centralen schon vielfach eingeführt, z. B. bei der grossen Centrale Hamburgs. Neben dem Vortheil des Dauerbetriebes der Maschinen mit konstanter Belastung kommt dann noch der Vortheil des geringeren Spannungsverlustes in den Leitungen hinzu. Sind solche Centralen mit Maschinen höherer Spannung versehen,

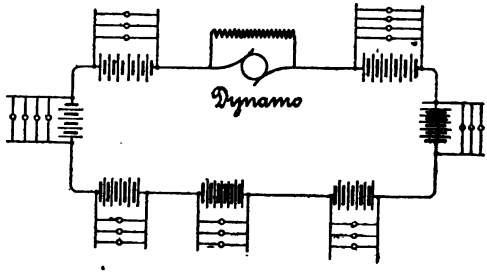


Fig. 81.

so kann die Unterstation mit hoher Spannung geladen werden und mit niedriger entladen. Es bestehe z. B. eine Strassenbahn, welche mit 500 V. Spannung arbeitet. Die Maschinenspannung ist 500—600 V.; die Lampen brennen mit 110 V. So theilt man die Unterstation in 5 parallele Batterien zu je 60 Elementen (inkl. Zusatzzellen) und lädt hinter einander die 300 Elemente, aber entlädt parallel, resp. beim 3 Leitersystem in paralleler Schaltung gegen die Mittelleitung. Da dabei die Maschine selbst keinen Strom in die Lichtleitung liefert, dagegen die hohe Spannung im Ladungskabel geringen Verlust bedingt, so arbeitet ein solches System sehr ökonomisch. Das in dieser Richtung von Turrettini vorgeschlagene System giebt folgende Disposition:

Nach Turrettini werden die Akkumulatorenbatterien, an verschiedene Stellen des Beleuchtungsgebietes vertheilt, alle hinter

einander geschaltet (s. Fig. 81), so dass die Maschine direkt gar nicht beleuchtet oder doch nicht gleichzeitig beleuchtet und lädt; die Akkumulatoren haben dann selbständig, nachdem sie geladen sind, die ihnen zugewiesenen Lampen zu speisen.

Da der Ladestrom eine bestimmte Stärke haben muss für eine gegebene Anzahl von Akkumulatoren, so würde daraus scheinbar folgen, dass immer nur eine gleichmässige Anzahl Akkumulatoren an den verschiedenen Stellen eingeschaltet werden müsste, und dass dementsprechend die ganze Beleuchtungsanlage in gleichmässige Theile zu zerlegen sei für je eine Akkumulatorenbatterie. Das ist thatsächlich nicht der Fall, da man an einer Stelle sehr wohl zwei Batterien oder drei parallel zu einander legen kann, ohne dass desswegen eine andere Stromstärke nothwendig wäre. Man verringert sogar durch Parallelschaltung zweier Batterien den inneren Widerstand erheblich. Eine Schwierigkeit liegt darin, dass die eine Batterie stärker als die andere entladen wird, daher die Ladungszeiten für die Batterien verschieden sein müssen. Würde man also die Batterien einfach hinter einander schalten, so müsste die eine Batterie stets überladen, resp. die andere nicht vollständig geladen werden. Doch auch dies ist vermeidbar, insofern jede Batterie bei normaler Ladung eine bestimmte Anzahl Volt Spannung zeigt. Bringt man nun einen durch die Spannung regulirten automatischen Ausschalter an, welcher, sobald die eine Batterie auf dem Maximum ihrer Spannung angekommen ist, diese selbstthätig ausschaltet, während der Strom für die andern Batterien geschlossen bleibt, so kann offenbar jede bis zu ihrem Maximum geladen werden. Es ist dann nur nothwendig, jede Batterie in Nebenschluss zu legen und für die ausgeschaltete Batterie einen entsprechenden Widerstand einzuschalten, um für die weiter zu ladenden Zellen die Stromstärke möglichst konstant zu erhalten.

Um bei Anwendung entfernter Stationen die Spannung im Leitungsnetz herzustellen, welche beim Laden der Akkumulatoren nöthig ist, hat Witte eine Methode angegeben[17]), die im Wesentlichen darin besteht, dass in die Leitung im Nebenschluss ein Elektromotor gelegt wird, der einen Generator antreibt. Dieser Generator schaltet sich in Reihe in den Ladestrom für die Batterie ein, dadurch wird die Spannung der Primärleitung so

[17]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 10.

erhöht, dass die Akkumulatoren voll geladen werden können, so dass also auf grosse Entfernungen hin solche Unterstationen angelegt werden können, ohne dass die Hauptleitung die hohe Ladespannung zu besitzen braucht. Also das Prinzip der Zusatzdynamo!

Selbst bei nur geringer Benutzung einer Akkumulatorenbatterie ergiebt sich eine erhebliche Vergrösserung der Rentabilität. Das lehrt z. B. die Centrale in Mülhausen i. E.[18]). Ursprünglich mit reinem Maschinenbetrieb eingerichtet, wurde zu Beginn 1890 eine kleine Akkumulatorenbatterie aufgestellt, welche während der Nacht die Lichtlieferung übernahm, so dass die Maschinen hinfort nur voll belastet liefen. Dadurch ergab sich eine Kohlenersparung, indem statt 0,6 kg pro Lampenbrennstunde in 1889 nur 0,39 kg in 1890 nöthig waren, ebenfalls fielen die Personalausgaben von 1,43 Pf. auf 0,63 Pf. pro Lampenbrennstunde. Analoge Erfahrungen liegen von zahlreichen andern Centralen vor. Ja, selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen, die thatsächlich schwerlich vorkommen, findet Rasch[19]) unter Anrechnung abnormer Amortisation für die Akkumulatoren und bei nur geringer Ausdehnung ihrer Benutzung, nämlich als Ersatz für den Fall, dass von den zum Betriebe erforderlichen Dynamos nur eine einzige mit 1/4 ihrer normalen Belastung beansprucht würde, doch noch 5 % Vortheil für die Akkumulatoren.

Es ist die Erkenntniss dieser finanziell günstigen Lage einer Centrale mit Akkumulatoren, verbunden mit der Ueberzeugung, dass auf diesem Wege die grösstmögliche Betriebssicherheit erreicht wird, die Ursache gewesen, dass in zahlreichen Städten die Verwendung der Akkumulatoren bei der Anlage oder der Erweiterung bestehender Centralen in grösserem oder kleinerem Maasse ausgeführt oder vorgesehen ist. Als eine der ersten Centralen mit Akkumulatoren ist Barmen zu nennen, wo von vornherein eine Akkumulatorenbatterie, welche 880 Glühlampen zu 16 N.K. speisen konnte, aufgestellt wurde. Selbst nach den von Herrn Ross, der durchaus den Akkumulatorenbetrieb verabscheute, angegebenen Vergleichszahlen von Barmen und Elberfeld, wo eine reine Maschinenanlage besteht, haben sich die Einnahmen pro kg Kohlenkonsum in Barmen günstiger gestaltet als in Elberfeld.

---

[18]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 170.
[19]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 357.

230. Endlich finden die Akkumulatoren als sogenannte Pufferbatterien in Lichtcentralen eine wachsende Bedeutung. Es handelt sich um die Thatsache, dass heftige Schwankungen im Stromverbrauch die Maschine höchst ungünstig beeinflussen; es werden fortgesetzte Zuckungen der Spannung mit solchem unregelmässigen Verbrauch Hand in Hand gehen. Diese Zuckungen wirken wieder verderblich auf die Lampen, indem die variabeln Spannungsstösse die Glühlampen zerstören. Darum wird eine kleine Akkumulatorenbatterie, die hohe Stromstärken verträgt, in den Kreis so eingeschaltet, dass sie bei hoher Beanspruchung der Vertheilungsströme parallel mit der Maschine Strom liefert, dagegen bei geringem Strombedarf in der Leitung selbst geladen wird. Dadurch wirkt die Batterie wie eine Dämpfung gegen zu grosse Schwankungen der Spannung. Diese Zellen haben eine geringere Kapazität, aber sehr hohe Maximalstromstärke, sowohl für Ladung, wie Entladung; sie gebrauchen daher nur 1 oder 2 Stunden, um völlig geladen resp. entladen zu werden.

Die Pufferbatterie hat also die Aufgabe, stets als Regulator im Betriebe zu dienen. Es möge die durchschnittliche Spannungsdifferenz der Maschine 220 V. sein, so dass im 3 Leiterbetrieb 110 V. vorhanden sind gegen die Mittelschiene, aber die Spannung schwankt mit dem ungleichen Gange der Maschine. Sobald die von der Maschine abgegebene Zahl der Watt unter die normale sinkt, giebt die Batterie, welche mit selbstthätigem Umschalter versehen ist, in die Leitung Strom ab, wächst dagegen die Wattzahl der Maschine, so wird der Akkumulator geladen. Die Grösse der Batterie richtet sich nach der Höhe der Stromschwankungen, welche dieselbe aufnehmen resp. durch Abgabe verdecken muss. Sind die Ursachen der Schwankungen in bestimmten Beleuchtungsgebieten zu suchen, z. B. durch den sehr verschiedenartigen Bedarf in Theatern oder Koncertsälen, welche oft plötzlich viele Hunderte von Watt gebrauchen oder sie ausschalten, so kann man sich auch dadurch helfen, dass man für diese Institute separate Batterien aufstellt, dieselben tagsüber lädt und entweder der Batterie allein die Versorgung des Lichtbedarfs überlässt oder ihr nur die Lieferung der über eine bestimmte Zahl hinausgehenden Watt anvertraut. Ein solches Aufstellen einer besonderen Batterie in Theatern bietet ausserdem den grossen Vortheil der Unterreserve, wenn der direkte Betrieb aus einem oder anderm Grunde einmal versagt.

231. Bisher war nur die Rede von Pufferbatterien für Beleuchtungscentralen, bei dem zunehmenden Kraftverbrauch der Centralstationen ist es nun interessant, dass grade für Kraftlieferung die Pufferbatterie grosse Vortheile bringt. Der Kraftbedarf in kleinen technischen Betrieben und für Strassenbahnen ist überaus wechselnd. Ein Elevator mit konstanter Bewegung hat unter Umständen nichts zu tragen, nur wenige Minuten später ist er voll belastet. Die Maschine, welche ihn treibt, muss für die Vollbelastung gebaut sein und gebraucht demnach gewöhnlich zu viel Dampf pro effektive Pferdestärke. Nach dem Willans'schen Gesetze[20]) ist der Dampfverbrauch d_α für die Belastung α angenähert berechenbar aus folgender Formel: $d_\alpha = a + b \cdot \alpha$, wo a und b Konstanten sind und α die Leistung ausdrückt, hier giebt a den Dampfverbrauch bei Leerlauf an. Um einen solchen Betrieb günstig arbeiten zu lassen, wäre es nöthig, die Maschine stets voll belastet laufen zu lassen, das ist nur zu erreichen, wenn man eine Dynamo mit Pufferbatterie gebraucht.

Besonders schwankend ist der Stromverbrauch bei Strassenbahnen. Jeder einzelne Wagen stellt stets einen stossweisen Verbrauch dar. Betrachtet man den Wagen für sich, so wird sein Motor am günstigsten arbeiten, wenn er voll belastet ist, schaltet man also den Motor direkt ohne Vorschaltwiderstand, so nutzt man den Strom am günstigsten aus. Da der Wagen aber mit der hierdurch gegebenen Geschwindigkeit gewöhnlich nicht fahren darf, so wird, selbst abgesehen von Haltestellen und Steigungen, der Lenker stets so fahren, dass durch vollen Strom ein kräftiger Impuls gegeben wird, dann wird die Kurbel auf 0 gestellt, und der Wagen läuft stromlos durch seine lebendige Kraft. Bei sehr grossen Betrieben wird nun freilich ein Wagen in seinem unregelmässigen Strombedarf den andern kompensiren, allein eine völlige Kompensation tritt doch nicht ein, wie aus den von mir veröffentlichten Stromcurven[21]) der Hamburger Strassenbahn hervorgeht, wohl dem grössten elektrischen Strassenbahnbetriebe auf dem Kontinent. Die Angaben des Spannungsmessers (selbstregistrirend) zeigen, wie die anfänglich vorhandenen Spannungsschwankungen von 20—40 % in der blanken Zuleitung durch die Verdoppelung

[20]) Elektr. Zeitschrift 1896, p. 797.
[21]) Elektr. Rundschau Bd. 17, p. 4.

des Betriebes und Vermehrung der Speisepunkte auf 10—20 % herabgehen.

Völlig ist die Ausgleichung natürlich auch durch den grössten Betrieb nicht sicher zu erreichen, und bei den meisten Bahnen steht es nicht in der Hand des Leiters, durch Vergrösserung des Betriebes die Konstanz herbeizuführen. Da sind nun zunächst die Verwendungen von Akkumulatoren zu nennen, welche bestimmte Stromverbrauchsmaxima ausgleichen sollen. In einer im Uebrigen ziemlich ebenen Strecke kommt z. B. eine starke Steigung vor. Für die Lieferung des zur Ueberwindung dieses Mehrbedarfs nöthigen Stromes dient eine Akkumulatorenbatterie, welche von der Leitung aus während der Nacht gespeist wird und nur am Tage den Wagen, mit höherer Spannung hinter einander geschaltet, den Berg hinauftreibt. Derartige Einrichtungen sind in Amerika bereits mit viel Erfolg eingeführt. Man wird ganz allgemein auch bei sehr grossen Bahnnetzen sagen müssen, dass in den entfernten Ausgangspunkten der einzelnen Bahnzweige die Ausgleichung durch die Grösse des Betriebes nicht in dem Maasse beschafft wird, wie im Mittelpunkt des ganzen Netzes. Eine am Ende der Zweigbahn aufgestellte Akkumulatorenbatterie wird daher auch bei grossen Betrieben für die Ausgleichung der Spannungsschwankungen wichtig sein. Was nun das Laden angeht bei einer solchen Batterie, so kann man einmal durch eine Zusatzmaschine die nöthige Ladespannung schaffen, andernfalls aber, wenn man die Zusatzmaschine vermeiden will, kann man die Volladung der Akkumulatoren durch Abschaltung eines Restes von Zellen sehr wohl bewerkstelligen. Mit der gewöhnlichen Spannung im Zuleitungskabel wird etwa $^9/_{10}$ der Ladung zu erreichen sein, dann bietet entweder nach Reduktion des Betriebes am Abend die primäre Maschine selbst Spannung genug, um die Akkumulatoren voll zu laden, oder man theilt die Batterie in 3 gleiche Theile und ladet erst 1 und 2, dann 1 und 3 und endlich 2 und 3 gleich lange, so dass alle 3 Abtheilungen gleich voll geladen sind.

232. Mit welchen Stromschwankungen in Strassenbahnen, die nicht in einem ausgedehnten Netz liegen, zu rechnen ist, zeigt die von Schröder[22]) über die Bahn Zürich-Hirslanden veröffentlichte

[22]) Elektr. Zeitschrift 1896, p. 806; auch als Broschüre separat erschienen: Elektrische Strassenbahnen mit stationären Akkumulatoren.

Stromcurve Fig. (82), an welcher der 6 Minutenbetrieb deutlich erkennbar ist. Die ganze Strecke der Bahn ist 4,55 km, die Kraftstation steht an der einen Grenze, horizontal liegen nur

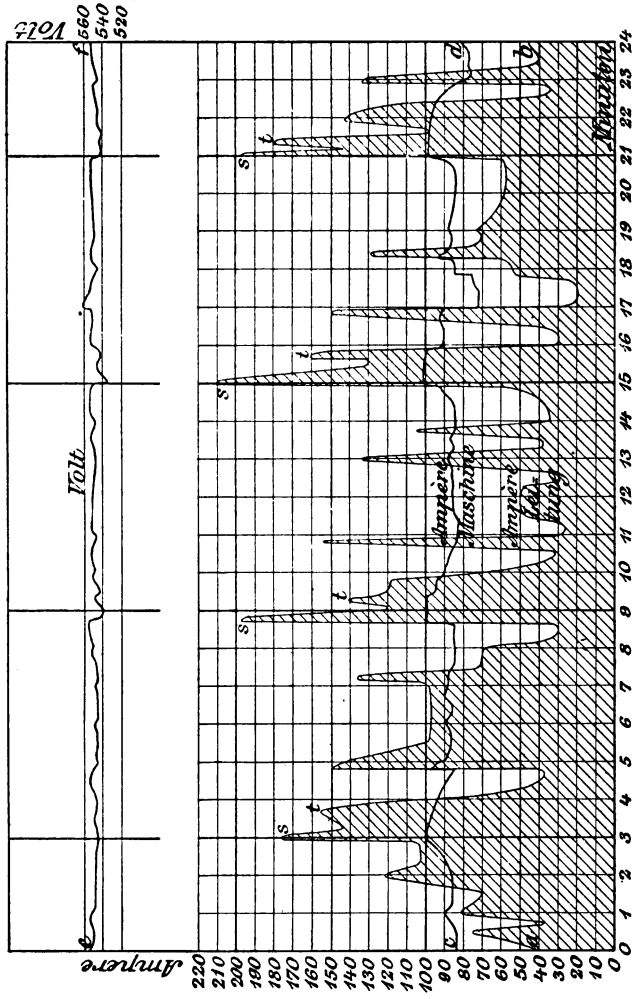


Fig. 82.

214 m; Steigungen von 3 bis 5 % sind auf 808 m, Steigungen über 5 %—6,48 % auf 498 m. Die Stromzuführung geschieht durch Oberleitung. Der voll besetzte Wagen wiegt 5550 kg, und

wenn 12 kg pro Tonne als Traktionskoefficient gerechnet werden, ergiebt sich bei einer Geschwindigkeit von 3,3 m p. Sec. auf der Steigung zu 6,48 % eine Kraftleistung von 18,8 PS. Zum Anfahren auf dieser Strecke sind also bei 30 % Zuschlag ca. 25 PS zu leisten vom Motor. Dieser Maximalleistung steht die mittlere Leistung von 4,72 PS gegenüber. Bei einem Gesammtgüteverhältniss der Anlage (incl. Leitungsverlust, Motorverlust etc.) von 69,98 % und einem gleichzeitigen Betrieb mit 9 Wagen ist der Gesammtbedarf ca. 65 PS. Da die Spannung 520 V. beträgt, giebt das eine mittlere Stromstärke von 83 A. Ursprünglich waren

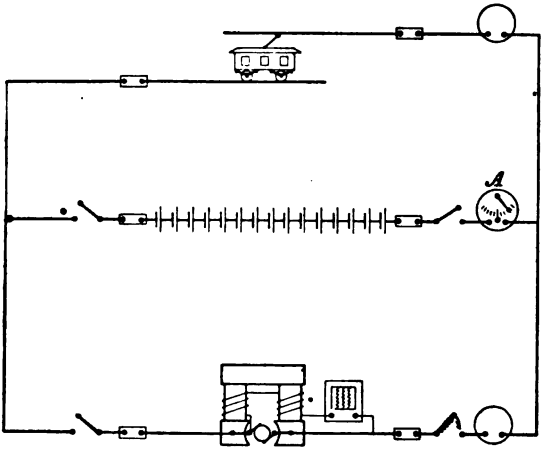


Fig. 83.

zur Stromlieferung vorgesehen eine grosse Nebenschlussdynamo von 550 V. und 100 A., eine Akkumulatorenbatterie von 300 Zellen der Hagener Fabrik mit 245 A.St. Kapazität bei 63 A. Ladestrom und 81 A. Entladestromstärke (letztere eventuell bis auf 243 A. zu steigern), eine Zusatzdynamo mit 150 V. bei 20 A., selbstthätige Zellenschalter, Ab- und Umschalter. Ausserdem war die Hauptmaschinenanlage doppelt gegeben, so dass stets eine der beiden Hauptmaschinen in Reserve liegen sollte. Es stellte sich nun beim Betrieb zunächst heraus, dass die Zusatzmaschine höchstens jeden 2. oder 3. Tag einige Stunden laufen musste, um die Akkumulatoren voll zu laden. Es ergab sich jedoch weiter, dass die komplicirte Zellenschaltung überhaupt nicht nöthig sei, sondern

es wurde schliesslich nach beistehendem Schema geschaltet (Fig. 83). Das Voltmeter ist aus der Zeichnung fortgeblieben, und das Ampèremeter ist so eingerichtet, dass es in der Mitte die 0 Lage hat und durch den Ausschlag nach rechts oder links die Ladung oder Entladung angiebt. Jetzt sind 270 Zellen direkt mit der Maschine parallel geschaltet ohne jede weitere Regulirvorrichtung. In Fig. 82 ist die Stromkurve des Wagens durch die Linie a b gegeben, so dass die schraffirte Fläche den Verbrauch in Ampèreminuten angiebt, die Linie c d giebt dagegen die Stromkurve der Maschine. Es sind die Intensitätsschwankungen in Linie a b von 20—210 A., in Linie c d von 72—102, die mittlere Schwankung für die Maschine beträgt jedoch nur 85—90 A., d. h. die Maschine ist nahezu konstant belastet. Die Linie e f giebt die Spannungskurve, deren grösste Schwankung 535—560 V. beträgt. Ladung und Entladung der Akkumulatoren dauert bei dieser Schaltung stets nur einige Sekunden, dadurch ist die Gleichmässigkeit der Spannung gegeben. Durch die seit 1894 tadellos arbeitende Akkumulatorenbatterie ist der Kohlenverbrauch der Maschine so heruntergegangen, dass pro Wagenkilometer nur 1,1 kg verbraucht wird. Diese Ersparung den sonst für Strassenbahnbetrieb üblichen 2,3 kg Kohle gegenüber ist einmal durch die gleichmässige Belastung der Dampfmaschine gegeben, dann aber auch durch die Ersparung der Reservemaschine, indem es nicht nöthig ist, fortgesetzt während des Betriebes die Reservemaschine unter Dampf zn halten; denn die Akkumulatoren stellen für den Nothfall hinreichende Reserve.

Berechnet man die wirkliche Kostenersparniss lediglich in Kohle, so ergiebt sich für Zürich im Jahre eine Ersparung von 12 877 Fr. Da die fertig aufgestellte, mit Schaltungsvorrichtungen versehene Batterie 37 045 Fr. kostete, so ergiebt sich bei 10 % Verzinsung und Reparatur noch eine Ersparung von 9172 Fr., d. h. in 4 Jahren hat sich die Batterie völlig amortisirt durch die Kohlenersparniss. Dazu kommt, dass sie eine ganze Maschinenanlage von 100 PS effektiv ersetzt, so dass auch die Anlagekosten mit Akkumulatoren geringer sind als reine Maschinenanlage.

Für die Bahn Meckenbeuren-Tettnang wurde von derselben Akkumulatorenfabrik mit ganz analoger Schaltung eine Batterie geliefert, welche mit 318 Zellen der 700 V. Nebenschlussdynamo parallel geschaltet ist. Um die Zellen einmal am Tage voll zu laden, ist hier die Einrichtung getroffen, dass für $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde

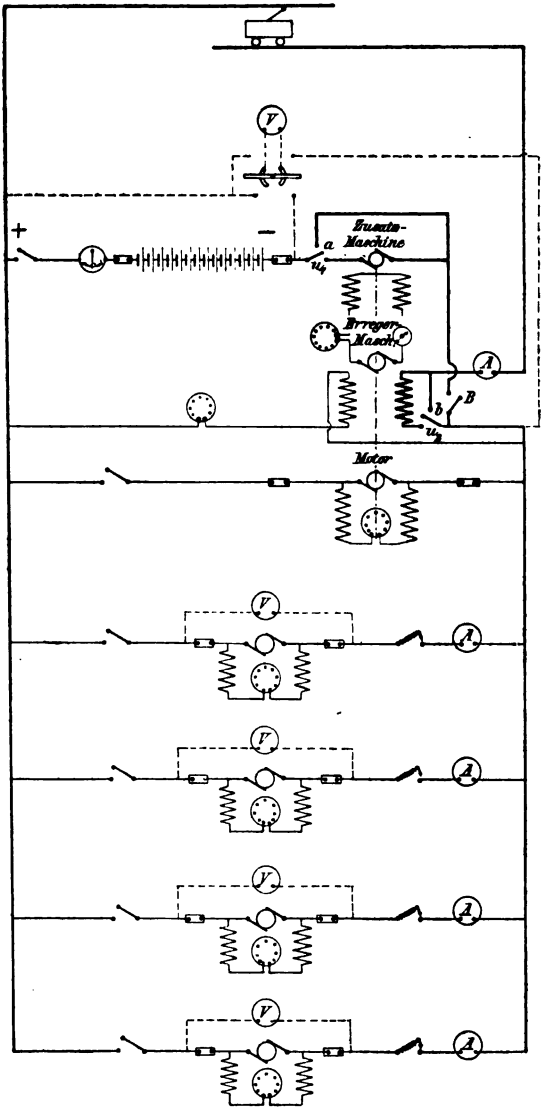

V
+
−
Zusatz-
Maschine
a
u_1
Erreger-
Maschine
A
B
b
u_2
Motor
V
A
V
A
V
A
V
A

Fig. 84.

die Ladung nach dem oben beschriebenen Dreitheilungsprincip ausgeführt wird, während die Ladung bis auf 2,2 V. pro Zelle während des Betriebes von der Maschine für die ganze Batterie hinter einander geleistet wird. Eine Zusatzdynamo ist also gänzlich vermieden. Während ohne Akkumulatoren früher Spannungsschwankungen von 300—800 V. vorkamen, so dass die Turbine, welche die Dynamo treibt, sehr variabele Wassermengen gebrauchte und dadurch die von derselben Wasserkraft gespeiste Lichtdynamo sehr ungünstig beeinflusste, kommen nach der Akkumulatoren-Erweiterung nur Schwankungen von 630—680 V. in der Spannung vor. Diese grössere Schwankung ist durch den Betrieb bedingt, indem der Akkumulator während 5 Minuten geladen und während 10 Minuten entladen wird, dagegen hat die Maschine nahezu konstante Spannung.

Eine überaus interessante Schaltung hat die Kraftstation der Strassenbahn in Remscheid, wo 4 Dynamo à 100 Kilowatt bei 500 V. Spannung auf die in Fig. 84 dargestellte Weise mit einer Hagener Batterie von 250 Zellen zu 648 A.St. Kapazität und einem Entladestrom von 216 A., der eventuell auf 420 A. steigen darf, parallel geschaltet sind nach einem von Siemens & Halske angegebenen Schaltungsverfahren. Die Zusatzmaschine, welche 10 Minuten 600 A. bei 100 V. abgeben kann, wird von einem 90 PS-Motor angetrieben, der auf der andern Seite eine Erregermaschine treibt. Diese Erregermaschine hat zwei entgegengesetzt arbeitende Wickelungen, die in der Figur rechts liegende wird vom Strom der Streckenleitung durchflossen, die links liegende vom Akkumulatorenstrom. Ist der Bedarf der Streckenleitung gleich der Leistung der 4 Hauptmaschinen, so sollen die Wirkungen der beiden Wickelungen einander gerade aufheben, die Erregermaschine liefert dann also keinen Strom in die Magnete der Zusatzmaschine. Ist der Bedarf kleiner als die Leistung der Hauptmaschinen, so überwiegt die Wickelung links, und die Zusatzmaschine wirkt ladend für die Batterie. Uebersteigt der Bedarf die Leistung der Hauptmaschinen, so überwiegt die Wickelung rechts, die Erregermaschine polarisirt die Zusatzmaschine um, und die Zusatzmaschine unterstützt die Batterie in der Stromabgabe an die Leitung. Da jedoch auch ohne die Zusatzmaschine schon eine ausreichende Ausgleichung durch die grosse Akkumulatorenbatterie gegeben ist, so dass die Schwankungen nur zwischen 495 und 510 V. betragen, so wird am Tage die Zusatzmaschine etc. ganz ausgeschaltet,

und die Batterie liegt wie bei der Züricher Einrichtung direkt parallel. Erst wenn gleichzeitig Licht geliefert werden soll, tritt die Zusatzmaschine in Thätigkeit.

Analoge Einrichtungen sind auch in England, Frankreich (Fontainebleau) und besonders in Amerika bei der Philadelphiastrassenbahn erprobt und möchten sich in den meisten Bahnbetrieben empfehlen, um nicht nur ökonomischen Betrieb zu sichern, sondern auch die Anlagekosten zu verringern. Besonders mag in letzterer Hinsicht auf die Ersparung an Leitungsmaterial bei langen Leitungen hingewiesen werden, wenn eine entfernte Akkumulatorenunterstation die Spannung im entfernten Gebiete regulirt, ohne eine ins Ungemessene gehende Steigerung des Leitungsquerschnittes zu benöthigen.

Dass mit Hilfe der Aluminium-Akkumulatoren auch die Wechselstromcentrale durch eine Batterie ergänzt werden kann, ist selbstverständlich. Ausser den Frankfurter Versuchen durch Pollak ist aber noch keine Verwendung bekannt. Erst die Zukunft muss lehren, ob eine solche Ergänzung, etwa zur Abgabe von Strom an Motoren, wirthschaftlich arbeitet.

233. Endlich sei noch auf Akkumulatorenbatterien in Verbindung mit einer Centrale hingewiesen, wenn es sich um galvanoplastische Betriebe handelt. Die 110 V. Spannung der Centrale sind für galvanoplastische Arbeiten zu hoch, es empfiehlt sich also, eine Batterie von 40 Zellen aufzustellen, die hinter einander geschaltet geladen werden. Sind sie voll geladen, so theilt man dieselbe in 4 Batterien, resp. noch mehr, um nun in den Einzelstromkreisen ca. 20 V. Spannung zu haben. So wirkt die Akkumulatorenbatterie als Gleichstromtransformator ohne grösseren Verlust, als wenn man die direkte Umformung durch Transformatoren auf niedrige Spannung ausführen wollte.

Ich empfahl seiner Zeit die Ergänzung galvanoplastischer Anlagen durch Akkumulatorenbatterien wesentlich aus zwei Gründen. Erstens ist für die Güte des Niederschlages die Konstanz des Stromes von grösster Bedeutung. Je gleichmässiger der Strom, um so gleichmässiger und fester der Niederschlag, das ist ein unumstösslicher Erfahrungssatz. Der Strom muss eine ganz bestimmte Stärke haben, wenn nicht der Niederschlag porös und ungleichmässig werden soll. Es giebt aber in der That keine Stromquelle für stärkere Ströme, die gleichmässigere Stromstärke böte als gerade die Akkumulatorenbatterie. Ein zweiter Grund

ist die Ermöglichung eines Dauerbetriebes. Auch für das einzelne zu überziehende Objekt ist die Unterbrechung des Stromes vor der Beendigung des Ueberzuges schädlich. Es gewährt daher die Einschaltung einer Batterie, welche auch während des Stillstehens der Maschine den Strom weiter liefern kann, auch für die Güte der Ueberzüge grosse Vortheile. Dass eine Ausdehnung des Betriebes auch auf die Nachtstunden einen finanziellen Erfolg bedingen wird, ist ohnehin anerkannt. Besonders auch in industriellen Unternehmungen, in welchen die Galvanoplastik nur als Theil des ganzen Betriebes auftritt, sind speciell für diesen Theil die Akkumulatoren zu empfehlen. So wird in der grossen Verlagsanstalt „Union" in Stuttgart die galvanoplastische Anstalt durch Akkumulatoren mit Strom versehen, eine Einrichtung, die sich auch an anderen Orten bewährt hat.

234. Ein ausgedehntes Feld der Verwendung in stationärem Betriebe hat sich der Akkumulator in der Telegraphie erobert. Wegen des sehr niedrigen inneren Widerstandes eignen sich die Akkumulatoren ganz besonders zum gleichzeitigen Betriebe vieler Leitungen. Es ist für grössere Telegraphenämter daher sehr wirthschaftlich, mit Akkumulatoren zu arbeiten, selbst wenn es nicht möglich ist, die Akkumulatoren von einer Centrale aus zu laden. Wo das möglich ist, ist's natürlich am billigsten und einfachsten. Aber selbst, wo man keine Centrale, auch keine eigene Maschine zum Erzeugen von Licht hat, ist es noch rentabel, eine Akkumulatorenbatterie mit gewöhnlichen Primärelementen zu laden. Hierzu möchten sich die Cupronelemente empfehlen, besser aber ist doch wohl noch die Anwendung einer Thermosäule zur Ladung dieser Akkumulatoren. Das Bedürfniss selbst für recht lange Leitungen übersteigt nur selten eine Spannung von 80 V. Daher wird für die meisten Aemter eine Zahl von 40 Zellen ausreichen. Dann können alle Arbeitsstromleitungen, einerlei ob ober- oder unterirdisch, aus einer gemeinsamen Batterie gespeist werden, dagegen versorgt man die Ortsstromkreise für sich aus einer besonderen Batterie. Für die Ruhestromleitungen empfiehlt Strecker keine Akkumulatoren.

Nachdem bereits 1880 in New York der Betrieb des Telegraphenamtes durch Dynamomaschinen mit Erfolg versucht und verschiedentlich in Städten Nordamerikas eingeführt war, hat man erst spät versucht, mit Akkumulatoren die Telegraphenämter zu versehen. Die ersten Versuche dieser Art, welche in weiteren

Kreisen bekannt geworden sind, sind die Versuche von Higgins in London mit 210 Zellen der Elect. Pow. Stor. Comp., welche einen Strom von 35 Amp. lieferten, und die Einführung des Akkumulatorenbetriebes im Berliner Haupt-Telegraphenamt. Die Vorversuche sind bereits 1886 begonnen und haben, seither fortgesetzt, die Tauglichkeit und Rentabilität des Betriebes mit Akkumulatoren dargethan. An der Hand der von den Vorstehern des Ingenieur-Bureaus in der El. Ztschr. veröffentlichten Berichte über ihre Versuche[23]) fügen wir einige Angaben hier an.

Bei dem ersten Probeversuch wurden 25 Tudor-Zellen im Ingenieur-Bureau aufgestellt, welche, mit 7 Amp. geladen, 50 A.St. Aufnahmefähigkeit hatten. Ein siebenadriges Bleikabel führte den Strom zum Haupt-Telegraphenamt, wo 68 Leitungen mit Spannungs-Erforderniss von 34 Volt bis 80 Volt an die Sammler angeschlossen waren. Da die Zellen nur 10 Volt gaben, wurden für die 6 Leitungen zu 60 Volt 10 Kupferelemente, für die zu 80 Volt 30 solche primäre Zellen vorgeschaltet. Nachdem sich hier die volle Betriebssicherheit herausgestellt hatte, speciell auch nachgewiesen war, dass die Sammler für eine Zeit von 30 Tagen Strom genug zu liefern im Stande waren, während sie alle 10 Tage geladen wurden, ging man dazu über, am 30. August 1890 eine grosse Batterie von 120 Tudor-Zellen im Hauptamte selbst in Betrieb zu nehmen, welche von den Berliner Elektricitätswerken gespeist wird. Zu dem Zweck wurde die ganze Batterie in 3 Gruppen à 40 Zellen getheilt, von denen die eine nur als Aushülfsbatterie in Thätigkeit kommt, wenn die beiden andern geladen werden. Denn ein Laden dieser Zellen während des Arbeitens ist unthunlich, da der negative Pol der Leitungen des Elektricitätswerkes nicht an Erde gelegt werden darf. Um übrigens auch von dem Elektricitätswerk ganz unabhängig zu sein, ist die Möglichkeit vorgesehen, die Ladung vom Ingenieur-Bureau aus zu leiten. Es werden durch diese 80 hinter einander geschalteten Sammler nun ca. 6000 primäre Elemente ersetzt, indem sich nämlich zeigte, dass die Spannung der 80 Zellen auch für die Leitungen, welche bisher mit 200 Kupferelementen gespeist waren, genügte. Der Strom der Akkumulatoren wurde nur als Arbeitsstrom, nicht für die Ruhestromleitung und die Ortsstromkreise, verwendet und zwar für 93 Leitungen mit Hughes- und 144 Leitungen mit Morse-

[23]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 631; 1891, p. 128; 1893, p. 287.

Apparaten, von denen 40, resp. 14 unterirdisch verlegt waren. Die sehr günstigen Ergebnisse dieser Einrichtung haben weitere Versuche veranlasst. Der geringe innere Widerstand der Sammler macht sie besonders für Kabelleitungen geeignet und gestattet, nicht nur eins, sondern gleichzeitig mehrere Kabel mit einer solchen Batterie zu speisen.

Da die benöthigte Stromstärke nur gering ist, genügen Zellen von 12 A.St. Kapazität selbst für grosse Aemter. In Deutschland sind besonders die kleinen Zellen von Boese mit 1 positiven und 2 negativen Platten im Gesammtgewicht von 3,5 kg und 0,06 Ω inneren Widerstand, 15 A.St. Kapazität bei 1 A. Entladestromstärke eingeführt.

Nicht nur für den Telegraphenbetrieb, sondern auch für die Fernsprechämter sind die Akkumulatorenbatterien nutzbringender als primäre Elemente, besonders seit in den Aemtern durch Einführung der selbstthätigen Aufrichter für die Ruf- und Schlussklappen grössere Mengen Strom gebraucht werden.

235. Eine solche umfassende Anlage zeigt das Stuttgarter Haupt-Telegraphenamt[24]). Zur Ladestrom-Erzeugung dient ein für die Werkzeugmaschinen aufgestellter Gasmotor, welcher eine Dynamomaschine von 60 V. bei 5—6 A. treibt. Als Reserve ist Anschluss an die Lichtstation des benachbarten Bahnhofes angelegt. Der Strom von dieser Maschine geht vor Eintritt in das Telegraphenamt in einen Blitzableiter, dann hat er in dem Fernsprechamte 4 Batterien zu laden, 2 Läutebatterien und 2 Aufrichtebatterien. Jede der Batterien besteht aus 20 Zellen, dazu kommen noch zwei Mikrophonbatterien zu je 4 Zellen. Diese Mikrophonbatterien sind mit den Aufrichtebatterien zum Laden geschaltet, und um die Läutezellen gleichzeitig laden zu können, sind diesen 2 Glühlampen als Vorschaltwiderstände vorgelegt. Während eine Läutebatterie und Aufrichtebatterie geladen wird, steht die andere auf Entladung geschaltet, so dass eine Reserve vorhanden ist. Die Läutezellen sind die kleinen Boese'schen von 15 A.St. Kapazität, während für die Aufrichtebatterien Hagener Zellen zu 45 A.St. bei 8 A. Entladung gewählt sind, dieselben haben den Strom für 800—900 Klappen zu liefern, was maximal 54 A. erfordert, während die Batterie 80 A. liefern kann. Eine Ladung reicht für etwa 7 Tage aus. — Im Telegraphenamte

[24]) Elektr. Zeitschrift 1898, pp. 67, 78, 96.

sind 60 Zellen des Boese-Typus A. 1 aufgestellt zum Ersatz von 800 Meidinger-Elementen für den Arbeitsstrom. Dann wurde auch für die Ruhestromleitungen für 400 Kupferelemente Ersatz durch 54 Akkumulatorenzellen beschafft, die auch die Ortsstromkreise speisen. Von letzteren sind die Hälfte Pollak'sche Elemente. Geladen werden die Batterien für die Telegraphie wöchentlich 32 Stunden, dazu bedarf man für den Gasmotor pro Jahr etwa 183 M., während die Meidinger-Elemente der alten Einrichtung jährlich ca. 2000 M. kosteten. Zu jenen 183 M. ist freilich noch die Ausgabe für Reparatur an den Akkumulatoren zuzuzählen, dieselbe ist bei der sehr kleinen Beanspruchung der Zellen aber gering, dagegen erfordert die Wartung der Akkumulatoren so wenig Kräfte, dass mindestens daran schon so viel gespart wird, wie jene Reparaturkosten betragen mögen. Wegen der interessanten Schaltung verweise ich auf die ausführliche Beschreibung von G. Ritter und J. H. West.

Seit 1897 ist auch das Haupt-Telegraphenamt in Paris[25]) zum Akkumulatorenbetrieb übergegangen und hat die seither benutzten Callaud-Elemente bis auf 500, welche noch für eine Linie (Kabel) gebraucht werden, ersetzt durch 6 Batterien, à 60 Zellen, und zwar sind 3 Tudor-Batterien, wo jede Zelle 5 positive und 4 negative Platten mit 15 kg Gesammtgewicht und 72 A.St. Kapazität enthält, für die positiven, und 1 Laurent-Cely-Batterie mit 5 kg Platten und 60 A.St. Kapazität in Verbindung mit 2 Tudor-Batterien zu 3 positiven und 2 negativen Platten im Gewicht von 8 kg und 36 A. St. Kapazität für die negativen Linienströme aufgestellt. Je eine positive und negative Batterie leisten gleichzeitig die Arbeit während 24 Stunden, die zweite Gruppe wird während der Zeit geladen, und die dritte liegt in Reserve. Zum Laden ist eine Dynamo von 70 V. Spannung zur Verfügung, in Folge dessen ist die ganze Batterie in 3 Abtheilungen, à 20 Zellen, parallel geschaltet während des Ladens. Durch einen sinnreichen Umschalter wird diese Dreitheilung leicht beschafft. Ist die Ladung beendet, so wird durch denselben Umschalter jede Zelle der Batterie isolirt, und endlich beim Entladen werden sämmtliche Zellen hinter einander geschaltet, so dass der — Pol an Erde liegt bei den Batterien für positiven Linienstrom, und der + Pol an Erde geschlossen wird für die Batterien

[25]) Elektr. Zeitschrift 1897, p. 158.

des negativen Linienstromes. Dann kann man durch Feder-Kontakte den Strom von der positiven (resp. negativen) Platte der 3., 5., 8., 10. etc. Zelle entnehmen und den Apparaten zuführen. Da bei dieser Stromlieferung mit verschiedener Spannung die an Erde liegenden Zellen am meisten beansprucht werden, ist auch beim Entladen insofern eine Dreitheilung eingerichtet, als diese 3 Gruppen in verschiedenem Cyklus hinter einander geschaltet werden, so dass zuerst Gruppe 1, dann 2 und endlich 3 an Erde liegt, so werden alle gleichmässig beansprucht. Jeder Telegraphenapparat ist durch einen Sicherheits-Alarm-Ausschalter vor zu starkem Strom geschützt, denn sowie die Stromstärke 1 Amp. erreicht, funktionirt der Ausschalter.

Eine interessante Schaltung zeigt das Fernsprechamt in Christiania, welches sich um desswillen in unserer Betrachtung besonders auszeichnet, weil es den Strom der Centrale entnimmt. Die 110 Volt der Centrale werden transformirt, zum Theil auf 6 V. Gleichstrom, theils auf 60 V. Wechselstrom. Der transformirte Gleichstrom wird benutzt zur Ladung von Akkumulatoren, und diese geben den Strom für die Mikrophone. Es sind 2 Batterien mit je 400 A.St. Kapazität aufgestellt, von denen stets eine in Reserve ist. Auch während des Ladens wird von den Akkumulatoren an die Mikrophone Strom abgegeben, während der Anruf durch den Wechselstrom besorgt wird [26]).

D. Transportable Akkumulatoren.

236. Für die Verwendung der Akkumulatoren in tragbarer Form hatte man ursprünglich viele Sympathien und glaubte darin sofort die Aufgabe gelöst zu haben, eine grosse Kraftquelle für temporäre Bedürfnisse überall zur Verfügung zu haben. Nachdem in verschiedenen Versuchen die Schwierigkeiten für tragbare Akkumulatoren hervorgetreten waren, schlug die anfängliche Begeisterung in das Gegentheil um, und es hat, nachdem die Akkumulatorentechnik jetzt soweit ausgebildet ist, dass transportabele Batterien mit gutem Erfolg überall, wo stationärer Betrieb nicht möglich ist, eintreten können, viel Kampf und Mühe gekostet, den transportablen Akkumulatoren wieder das Terrain zu erobern. Die Schwierigkeiten lagen einmal in der Gefahr für die Platten, durch

[26]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 183.

Stoss oder Erschütterung verletzt zu werden, dann in dem grossen Gewicht und endlich der langen Ladezeit. Neben diesen wirklich vorhandenen Schwierigkeiten wurde eine Reihe anderer theils erdichtet, theils durch die Ungeschicklichkeit der Menschen verursacht. — Um jene Schwierigkeiten zu heben, hat man verschiedene Wege eingeschlagen. Stoss und Erschütterung sind bei transportablen Batterien nie ganz zu vermeiden, aber man kann dieselben dadurch mindern in ihrer Gefährlichkeit, dass man die Platten fest einbaut und durch Federkraft gegen die isolirenden Zwischenlager drückt, ferner, indem man die Platten mit ihrer ganzen Fläche senkrecht zur Hauptstossrichtung stellt, so dass der Druck nicht einseitig einzelne Theile der Platte trifft. Die Versuche, durch Gelatiniren des Elektrolyts den Druck zu mindern, sind heute bereits als nicht glückliche zu bezeichnen. Freilich wird der Druck der einzelnen Platte in den gelatinösen Elektrolyten zwar wesentlich geringer ausfallen als in den Akkumulatoren mit Flüssigkeit, aber die Nachtheile, die die Gelatinen durch Vermehrung des inneren Widerstandes mit sich bringen, heben den Vortheil völlig wieder auf. Die Anwendung der Trockenfüllung ist für grössere Batterien ebenso wenig brauchbar, da auch hier trotz der gegentheiligen Versicherung einiger Fabrikanten der Widerstand zu gross wird. Ob sich für kleinere Batterien und bestimmte Zwecke die Trockenfüllung bewähren wird, muss die Zukunft lehren. Die Stösse waren besonders den Gitterplatten gefährlich, indem die Füllmasse durch dieselben herausfiel; weniger spielen sie eine Rolle bei den Planté-Platten, wie sie für die positiven Platten der Hagener Fabrik konstruirt sind. Doch sind auch in den neueren Gitterplatten die Füllmassen so gut festgehalten, dass ein Herausfallen der Füllmasse nur sehr vereinzelt eintritt, während die alten Platten der E. P. St. Co. recht häufig zu solchen Klagen Veranlassung gaben.

Glaszellen und isolirende Glasröhren zwischen den Platten sind natürlich für transportable Zwecke nur in beschränkter Weise brauchbar. In der Regel wird man zu Hartgummikästen oder Holzkästen greifen müssen. Letztere sind mit Blei ausgeschlagen, damit sie dicht sind. Die Verwendung von Celluloid sowohl für Kasten, wie zur Isolation zwischen den Platten wird von verschiedenen Seiten widerrathen, das das Celluloid nicht säurebeständig sei, von anderer Seite wird es gelobt als dauerhaft. Für die

speciellen Zwecke sind die Zellen besonders konstruirt, und der Einbau der Platten erfolgt in verschiedener Weise. —

Die Schwere der Akkumulatoren hat zu den Versuchen geführt, statt des schweren Bleies leichtere Metalle zu nehmen. Der Kupfer-Zink-Akkumulator ist wesentlich um des Gewichtes willen zu transportablen Batterien gebraucht worden, allein es ist ihm nicht gelungen, einen dauernden Betrieb zu erwerben. Man ist nach wie vor auf Blei-Akkumulatoren angewiesen, aber durch die Verbesserung der Platten mit Füllmasse und durch die Vergrösserung der Oberfläche im Verhältniss zum Gewicht bei Planté-Platten ist es gelungen, die Kapazität pro kg Elektrodengewicht so zu steigern, dass das grosse Gewicht dagegen mehr und mehr zurücktritt. Es muss aber dringend davor gewarnt werden, durch Verminderung der Plattendicke, d. h. der Festigkeit, eine Reduktion des Gewichtes herbeizuführen. Diese dünnen Platten sind sehr wenig widerstandsfähig, und gerade in den wechselvollen Betrieben der transportablen Batterien bald verdorben. Eine bestimmte Kapazität und eine grosse Lebensdauer fordern eine bestimmte Menge Blei. Blei ist aber schwer und lässt sich nicht leicht machen, es ist also besser, einige kg Blei mehr zu transportiren und lebensfähige Zellen zu nehmen, als leichtere Kombinationen, die bald zerfallen sind. Dass übrigens gerade in den Betrieben, wo von interessirter Seite das grosse Gewicht der Akkumulatoren besonders tadelnd hervorgehoben worden ist, dieses Gewicht keinen Hinderungsgrund bietet, werden wir weiter unten auseinandersetzen.

Endlich ist die frühere lange Ladezeit bei den neueren Plattenkonstruktionen auch nicht mehr Erforderniss; seitdem in 3—4 Stunden, ja ausnahmsweise in 1 Stunde Zellen voll geladen werden können, ist kein Betriebshinderniss durch diese nothwendigen Pausen zu befürchten. Es hat in Folge dieser Fortschritte denn auch die Verwendung transportabler Akkumulatoren einen grossen Aufschwung in den letzten Jahren erlebt. Ausser den Verwendungen kleiner transportabler Batterien für Laboratorium und ärztliche Praxis, wie sie heute überall gefunden werden, wo ehemals primäre Elemente gebraucht wurden, und wie ich sie bereits bei der Ladung der Zellen erwähnt habe, sind es vor allem Beleuchtung und Triebkraft von Fahrzeugen, welche von den Akkumulatoren geliefert werden sollen. Diesen wollen wir noch einige Worte widmen.

a) Transportable Beleuchtungs-Batterien.

237. Während vor 50 Jahren die Beleuchtung der Eisenbahnzüge noch als ein Luxus galt, ist man heute in den Anforderungen an die Beleuchtung der Coupés bereits so weit gegangen, dass man verlangt, ohne Anstrengung im ganzen Wagen lesen zu können. Da die gegenwärtig noch auf den meisten Bahnen vorhandene Gas-, resp. Fettgasbeleuchtung dieser Forderung nicht genügt, ist der Wunsch nach mehr Licht allgemein.

Man hat die Einführung des elektrischen Lichtes wohl so versucht, dass man auf der Lokomotive oder im Packwagen eine besondere kleine Dampfmaschine für eine Dynamo aufstellte und dieser den Strom entnahm. Ich erwähne die Beleuchtung auf der Zweiglinie Kensington Highstreet-Putney, Anschlusslinie an die Underground-Linie (London), welche die Elect. Ligt. Comp. unter Anleitung von Massey besorgt hat. Die für 120 Lampen ausreichende Dynamomaschine wurde durch eine siebenpferdige Dampfmaschine von Willan angetrieben. Diese erhielt freilich nicht den Dampf von der Lokomotive, wurde auch nicht auf dieser aufgestellt, sondern erhielt, da die Lokomotive häufig vom Zuge getrennt wurde, dieser selbst jedoch nicht aus einander gekuppelt wird, ihren Platz in einem besonderen Wagen, und in Folge dessen auch eigene Feuerung und Kessel. Auf der kurzen, 4 km langen Bahn, wo die Züge von 4 Wagen stets zusammenbleiben, ist eine derartige Anlage möglich, für grösseren Betrieb, wo die Wagen oft getrennt werden müssen und die Zuglänge sehr variabel ist, lässt sich mit einer solchen Anlage allein nicht auskommen. In Bezug auf die Rentabilität berechnet Massey 30 % Ersparniss gegen Gasbeleuchtung bei doppelter Lichtstärke. Er übersieht dabei aber die durch den gesonderten Betrieb nothwendige Anstellung eines Maschinisten und die Erfordernisse für den Transport des besonderen Maschinengewichtes, welches freilich nur 3 t beträgt.

Schon vor diesem Versuch ist die Beleuchtung von Eisenbahnzügen mit Akkumulatoren eingerichtet. Wenn wir von der Beleuchtung auf der Elsässischen Staatsbahn mit Schulze'schen Akkumulatoren absehen, da diese nur den Charakter eines Vorversuches hatte und auch keine Resultate darüber bekannt geworden sind, so möchte die erste dauernde Anlage die Beleuchtung der Züge auf der Bahn London-Brighton (Ende 1882) sein.

Neben dem Raum für den Zugführer befindet sich bei dieser Anlage im Gepäckwagen ein kleiner Verschlag, in welchem eine kleine Brushmaschine und 24 Zellen der El. Pow. St. Comp. von dem Modell 23 L aufgestellt sind. Die Batterie ist parallel den Polen der Maschine geschaltet nach dem oben angegebenen einfachen System. Die Maschine wird durch ein Vorgelege mittels Riemen von der letzten Achse des Wagens aus getrieben, so dass die Maschine nur arbeitet, wenn der Zug in Fahrt ist. Für diese Zeit wird der Strom für die 86—90 Lampen von der Maschine und der Batterie gemeinsam geliefert. Sobald die Zuggeschwindigkeit so weit heruntergeht, dass die Stromstärke der Maschine unter eine bestimmte Grenze sinkt, bei welcher die Akkumulatoren die Dynamomaschine als Motor laufen lassen würden, wird die Maschine selbstthätig ausgeschaltet, und die Akkumulatoren besorgen die Beleuchtung allein. Erst nachdem der Zug wieder volle Fahrt hat, schaltet sich die Machine selbstthätig ein. Während des Tages ladet die Maschine die Akkumulatoren, wobei die Lampen ausgeschaltet sind. Doch ist in dem Raume des Zugführers ein Ein- und Ausschaltergriff angebracht, so dass derselbe beim Passiren der zahlreichen Tunnel auch am Tage die Lampen einschalten kann. Für den grossen Verkehr auf dieser Bahn ist eine derartige Tunnelbeleuchtung von grossem Nutzen. Beim Rückwärtslaufen der Wagen wird statt des ursprünglichen Bürstenpaares der Maschine selbstthätig ein anderes angelegt, so dass die Stromrichtung in der Leitung und, da die Elektromagnete im Nebenschluss zu dieser liegen, auch in den Erregern stets die gleiche bleibt. Auf diese Weise sind bei der London-Brighton-Bahn 410 Wagen erleuchtet.

Was die Rentabilität angeht, so braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, dass sich eine solche Beleuchtung bedeutend billiger stellen muss als jede andere. Die Betriebskosten sind verschwindend klein und kommen überhaupt nur durch den Verbrauch an Säure, Schmierung der Maschine und Ersatzkosten für Riemen, Platten und Lampen in Frage. Praktisch ist nämlich für die Betriebskraft kein Betrag in Rechnung zu stellen. Da die Strommaschine erst anläuft, wenn der Zug in voller Fahrt ist, so wird der nun eintretende Arbeitsverbrauch als Bremse wirken, und was sonst durch Bremsen verbraucht wird an Arbeitsleistung, wird jetzt als Licht gewonnen.

Für diese Art der Zugbeleuchtung kann man übrigens noch eine Verbesserung dadurch erreichen, dass man die Akkumulatoren auf die einzelnen Wagen unter den Sitzen vertheilt, so dass die Anordnung nach dem System Turrettini zu machen wäre. Der Vortheil besteht nämlich darin, dass dann jeder Wagen für sich die Lichtquelle, welche für mehrere Stunden ausreicht, bei sich führt. Bei Kollisionen oder beim Abtrennen eines Wagens vom Zuge bleibt dieser dann ruhig weiter erleuchtet, und der so oft empfundene Nachtheil der Gasbeleuchtung, dass gerade im Moment, wo das Licht am meisten nöthig ist, nämlich bei Unglücksfällen, die Beleuchtung aufhört, würde dadurch gehoben sein. Es müssen dann sämmtliche Akkumulatorenbatterien parallel geschaltet sein, und jeder einzelne Wagen hat seine Lampen im Nebenschluss liegen. Freilich sind dann nur Lampen von niedriger Spannung anzuwenden, oder man müsste mehrere Wagen des Zuges zu einer Gruppe verbinden. Als Beispiel für eine derartige Beleuchtung erwähne ich die Versuche, welche auf der Strecke London-Derby mit Lithanod-Akkumulatoren angestellt wurden im Jahre 1890. Unter den Sitzen jedes Wagens sind 10 Zellen von ca. 200 kg Gewicht untergebracht. Die gewöhnliche Abtheilung enthält 2 Swan-Lampen zu je 5 Normalkerzen, die grösseren 4 Lampen. Bei dieser Zugbeleuchtung wurde freilich die Ladung der Batterie durch eine Dynamomaschine bewirkt, welche mit einer eigenen Betriebsmaschine auf der Lokomotive Platz gefunden hatte.

238. Das von mir s. Zt. vorgeschlagene System der Zugbeleuchtung mit Dynamomaschine auf der Radaxe und vertheilten Batterien in jedem Wagen ist neuerdings als „System Dick" auf der Linie St. Pölten-Wien[27]) in einem Lokalzuge aus 12 Personenwagen und 1 Gepäckwagen zur Ausführung gekommen und hat sich in dem regelmässigen Betriebe während mehrerer Monate gut bewährt. Die Batterien sind im Untergestell eines jeden Wagens in einem verschlossenen Kasten aufgestellt, und zwar für jeden Wagen 57 Zellen mit einer Maximalladestromstärke von 3 A. und einer Kapazität von 25 A.St. Die Kästen haben Abzugskanäle für die bei voller Ladung entstehenden Gase, aber sind sonst geschlossen und werden nur zum Besichtigen der Zellen geöffnet. Durch den ganzen Zug gehen 2 Hauptstromleiter,

[27]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 263.

1 positive und 1 negative Leitung. An diese sind alle Batterien parallel angeschlossen und an die Zuleitungsanschlüsse dieser Batterien sind wieder die Lampen jedes Wagens angeschlossen, so dass die Lampen sowohl direkt von der Hauptleitung, wie auch von der Wagenbatterie Strom empfangen können. Die Strom erzeugende Dynamomaschine ist an der Axe eines Wagens nach Art der Strassenbahnmotoren aufgehängt mit einer Seite auf der Axe, mit der andern elastisch am Untergestell des Wagens. Die Uebertragung auf die Ankeraxe geschieht durch Zahnradübertragung. Die Maschine ist eine 4polige Dynamomaschine, deren Magnete durch den Batteriestrom erregt werden. Bei 25 km Fahrtgeschwindigkeit macht der Anker 530 Touren per Minute, bei 80 km Fahrt ca. 1700 per Minute. Erst wenn die Spannung 120 V. ist, wird die Maschine automatisch auf die Hauptleitungen geschaltet, und zwar stets der positive Pol an die positive Leitungsschiene, der negative an die negative, welches auch die Fahrtrichtung sein möge. Diese richtige Umschaltung besorgt ein polarisirtes Relais. Einschalten und Ausschalten der Maschine geschieht automatisch. Wird die Geschwindigkeit und daher die Ladestromstärke eine zu grosse, so sorgt ein Dynamoregulator mit entsprechendem Widerstand für die Schwächung des Stromes. Im Uebrigen sind Batterien und Lampen durch eigene Sicherungen geschützt. In den 13 Wagen brennen 85 Lampen mit 112 V. normaler Spannung mit einer Gesammtstärke von 730 Kerzen. Rechnet man 3,1 Watt pro Kerze, so ist das Gesammterforderniss 2260 Watt, also 20 Amp. muss die Stromstärke betragen. Je nach der Spannung der Zellen übernehmen diese mehr oder weniger die Stromlieferung, steht die Maschine still, so besorgt die Batterie die ganze Beleuchtung, während in voller Fahrt nahezu allein die Dynamomaschine die Lampen versorgt. Die Vollladung der Akkumulatoren erfolgt am Tage, wo die Lampen ausgeschaltet sind.

Die älteren Versuche auf deutschen Bahnen, z. B. auf der Strecke Fulda-Elm, wo eine Dynamo von 70 V. bei 750 Umdrehungen mit 12 Amp. eine Batterie von 26 Zellen am Tage zu laden hatte und bei voller Fahrt die Beleuchtung allein übernahm, aber sobald die Geschwindigkeit 30 km überstieg, ausgeschaltet wurde, um dann den Akkumulatoren die Speisung allein zu überlassen; oder die Probeversuche auf den Strecken der Württembergischen Staatsbahn haben zu dauernden Einrichtungen nicht geführt.

Erfolgreicher sind die Bestrebungen des Systems „Stone“ in England gewesen. Die Dynamomaschine ist an der Wagenaxe federnd aufgehängt und wird von dieser durch Riemenantrieb in Bewegung gesetzt. Die Schaltung ist ähnlich der von mir vorgeschlagenen, d. h. die Akkumulatorenzellen sind in jedem Wagen parallel an die Hauptstromleitungen angeschlossen. Sobald die Maschine eine zu grosse Tourenzahl bekommt, fängt der Riemen an zu gleiten und wird daher diese Maximalspannung nicht überschritten. Selbstthätige Aus- und Einschalter besorgen die Umschaltung der Lampen, resp. die Ausschaltung der Maschine beim Stillstande.

239. Ein wesentlich anderes Princip der Zugbeleuchtung ist das mit Ladestationen und reinem Akkumulatorenbetrieb, und dies System ist es, welches bei weitem die grösste Ausdehnung auf dem Kontinent erfahren hat, wenn auch Deutschland in dieser Beziehung hinter andern Ländern sehr zurückgeblieben ist, obwohl gerade hier die ersten Versuche derart gemacht sind. Auch bei dem reinen Akkumulatorenbetriebe sind verschiedene Systeme möglich. Entweder sind die Zellen beweglich und werden nach der Entladung aus dem Zuge entfernt und durch geladene ersetzt, oder sie behalten dauernd ihren Platz und werden im Wagen an Ladestationen geladen. Entweder jeder Wagen hat seine eigene Batterie, oder eine, resp. mehrere Batterien liefern Strom für alle Wagen. In letzterem Falle müssen natürlich 2 Hauptleitungen durch den ganzen Zug gehen und die Lampen jedes Wagens zu denen des andern parallel auf die Hauptleitung geschaltet werden.

Bewegliche Batterien in jedem Wagen hatte der Probebetrieb auf der Linie Frankfurt a. M.-Berlin seitens der Gelnhausener Fabrik System de Khotinsky. Unter jedem Wagen sind zwei kleine Akkumulatorenbatterien von 8 Zellen im Gesammtgewicht von 300 kg an beiden Enden des Wagens angeordnet in Kästen, die mit leichter Mühe aus- und eingerollt werden können. Die Elektroden haben durch Hartgummifassungen, die durch Gummibänder verbunden sind, eine grössere Festigkeit erhalten, um gegen Stösse gesichert zu sein. Jede Batterie hat eine Kapazität von 200 A.St. und speist 4 Lampen à 8 Normalkerzen und 1 Lampe zu 5 Normalkerzen. Die Spannung der Lampen ist 16 V., der Strombedarf 7 A. Es reicht also die Batterie für ca. 30 Stunden aus.

Da die Arten, wie diese beweglichen Batterien von den verschiedenen Firmen unter dem Wagen angebracht werden, manche Aehnlichkeit haben und es im Wesentlichen immer auf dasselbe hinauskommt, nämlich die Auswechselung leicht und doch den Betrieb sicher zu machen, ist es nicht nöthig, jede zu beschreiben. Es möge genügen, wenn eine der neuesten Einrichtungen dieser Art, die auf den Badischen Staatsbahnen mit Pollak'schen Akkumulatoren, genauere Berücksichtigung findet. Die Akkumulatoren sollten am Untergestell des Wagens angebracht werden ohne sonstigen Umbau desselben. So musste der Kasten mit den Zellen zwischen den Trittbrettern durchgeschoben werden können, er erhielt demnach 21 cm Höhe. An der Längsseite des aus bester, säurebeständiger amerikanischer Kiefer gefertigten Holzkastens sind zwei Holzleisten, welche als Handgriffe dienen und 2 Kontaktschienen tragen, die beim Einschieben in die Wagen durch das Eigengewicht der Kästen auf 2 mit der Lichtleitung verbundene Kontaktfedern drücken. Der Deckel des Kastens ist verschlossen. Jeder Kasten enthält 4 Hartgummizellen, welche durch gut gelackte Holzbrettchen im Kasten festgeklemmt sind. Auf 3 am Boden der Zellen befestigten Hartgummikämmen ruhen je 5 positive und 6 negative Platten, welche von einander durch perforirte Hartgummiplatten getrennt und durch Federn fest eingebaut sind. Auf den die positiven Platten unter sich und die negativen unter sich verbindenden Bleistreifen liegt ein dünner Hartgummideckel, welcher das Ausspritzen der Säure bei starken Erschütterungen verhindert, die Stromzuführung geht durch mit Weichgummi gedichtete Löcher. Ein dickerer, mit einer Zwischenlage von Weichgummi versehener Deckel wird fest auf die Zellenwand gedrückt, so dass das Element ganz geschlossen ist, mit Ausnahme des durch eine feine schraubenförmige Oeffnung durchbohrten Verschlusspfropfens, welcher abnehmbar ist, so dass bei Revision durch diese Oeffnung der Säurespiegel beobachtbar ist. Da die Durchbohrung schraubenförmig ist, so können wohl Gase entweichen, aber keine Flüssigkeitstropfen, dieselben fliessen in dem Schraubengange wieder zurück, so dass nur trockenes Gas entweichen kann. Die Platten sind nur von geringer Oberfläche und werden mit derselben senkrecht gegen die Fahrtrichtung gestellt, damit die Erschütterungen die ganze Platte gleichmässig drücken. Die Säure ist koncentrirter als gewöhnlich, damit dieselbe auch

im Zustande völliger Entladung noch koncentrirt genug ist, um ein Einfrieren bei stärkster Winterkälte zu verhindern.

Ganz ähnlich ist der von der Gelnhausener Fabrik für dieselbe Bahnverwaltung gelieferte Akkumulatorenkasten, dessen Maasse sind 69 × 33 × 22 cm in Länge, Breite und Höhe. Zwei solche Kästen, à 4 Zellen, sind hinter einander geschaltet, so dass sie 15 Volt Lampen speisen können. Die Kapazität bei 24stündiger Entladung ist 90 Amp.-St. Hier sind die Zellen aber nicht aus Hartgummi, sondern aus Holz mit Blei ausgeschlagen.

240. In Deutschland sind ausser auf kleinen Privatbahnen, wie Dortmund-Enschede und Marienburg-Mlawka, wo alle Personen- und Gepäckwagen mit Akkumulatoren versehen sind (auf letzterer Bahn mit den Akkumulatoren von G. Hagen in Kalk), nur die Postwagen [28]) in grösserem Maasse mit elektrischem Licht versehen. Anfang 1897 waren 1026 Bahnpostwagen mit ca. 1200 Batterien und über 19 000 Zellen der Boese-Akkumulatoren versehen. Die kleinen Wagen haben 6 Lampen und 4 Kästen mit je 4 Zellen zu 120 Amp.-St., die grösseren Wagen 11 Lampen und 8 Kästen. Die Lampen sind auf 30 Volt mit 0,6 Amp. eingerichtet und geben 12 Kerzen. Da die 4 Zellen nur 43 kg wiegen, ist das Gewicht des Wagens gegenüber der früheren Gasbeleuchtungseinrichtung um 300, das der grossen um 550 kg ermässigt. Zur Ladung dieser Akkumulatoren sind auf 16 Bahnhöfen Ladestellen eingerichtet, von denen 11 an elektrische Centralen angeschlossen sind, während für 5 eigene Bahnhofsanlagen bestehen. Sowohl bei den Postwagen, wie bei den Privatbahnen hat sich in dem seit 1893 beginnenden Betriebe herausgestellt, dass die elektrische Beleuchtung nicht nur nicht theurer als die Fettgasbeleuchtung ist, sondern sogar billiger. Wenn trotzdem für die grossen Staatsbahnen die Aussicht, die elektrische Beleuchtung einzuführen, gering ist, so liegt das daran, dass dieselben die in die Erzeugung des Fettgases investirten Kapitalien nicht verlieren wollen.

241. Zu den ältesten Dauerbetrieben der Zugbeleuchtung gehört die Nord-Milanobahn, wo seit 1889 53 Wagen mit Tudor-Akkumulatoren ausgerüstet sind, und die Jura-Simplonbahn, wo ursprünglich Huber'sche Akkumulatoren zur Verwendung kamen. In der Schweiz hat die elektrische Zugbeleuchtung mit den Einzel-

[28]) Vergleiche auch die österreichische Postwagen-Einrichtung: Elektr. Zeitschrift 1897, p. 127.

Wagenbatterien die ausgedehnteste Verwendung gefunden. Auf der Jura-Simplonbahn sind 323 Personenwagen und 65 Gepäckwagen mit Hagener (Oerlikon) Akkumulatoren beleuchtet, in Biel, Freiburg und Yverdon werden dieselben geladen durch Maschinen, die durch billige Wasserkräfte getrieben werden. Besondere Sammelwagen verbringen von hier aus geladene Zellen nach den Hauptstationen. Auf den kleineren Bahnen Jura-Neuchâtel, Seethal, Emmenthal etc. ist die elektrische Beleuchtung gänzlich eingeführt; die Nordostbahn hat 65 Personenwagen, und die Gotthardbahn lässt die neuen Schnellzugswagen elektrisch beleuchten. Im Ganzen werden jetzt über 800 Wagen in der Schweiz durch Akkumulatoren erleuchtet.

Was die Schaltung angeht, so sind durch den Wagen von der Batterie aus 2 isolirte und durch Holzleisten geschützte Hauptleitungen gelegt, jede Lampe ist für sich an diese Hauptleitungen angeschlossen und kann für sich ein- und ausgeschaltet werden. Besonders für die Postwagen ist letzteres von Werth. In diesen Wagen sind dann auch in der Regel bewegliche Lampen, welche an 2 oder mehr Stellen in Kontaktlöcher eingeschaltet werden können, um ein allseitiges Ableuchten zu ermöglichen.

In Frankreich hat die Pariser Nordbahn bereits seit 1892 die elektrische Beleuchtung eingeführt, die Linie Paris-Lyon-Mittelmeer folgte 1893. Jeder Wagen führt 12 hinter einander geschaltete Akkumulatoren vom Typus Tommasi mit perforirten Celluloidisolationen. Jede Zelle hat 12 kg Elektroden, und je 3 Zellen bilden eine Gruppe in einem besonderen Kasten. Diese Kästen werden in andere wasserdichte Kästen an der äusseren Seite des Fensterrahmens je 2 an jeder Seite eingeschoben und durch automatischen Federkontakt beim Einschieben hinter einander geschaltet. Durch eiserne Röhren gehen die Leitungen über einen Rheostaten, Stundenzähler und Ausschalter zu dem Vertheilungskasten auf dem Dache des Wagens, wo für die 5 Coupés erster Klasse die Abzweigungen stattfinden. Die 12 Zellen mit Kästen wiegen 228 kg und haben 5600 Wattstunden Kapazität, so dass sie 36 Stunden Brenndauer garantiren.

Besonders ausgedehnt ist bereits der elektrische Beleuchtungsbetrieb auf den dänischen Staatsbahnen. Hier, sowie auf den schwedischen Bahnen ist aber nicht das Princip der Einzel-Wagenbatterie eingeführt, sondern der ganze Zug hat eine, resp. zwei Batterien im vorderen und im letzten Wagen, so dass der Zug auch

getrennt werden kann in 2 Theile, wo dann je eine Batterie jeden Theil erleuchtet. Dann sind die Zellen natürlich nicht unter den Wagen eingeschoben, sondern sie stehen im Packwagen. Von hier gehen die positive und negative Leitung durch gut isolirte Kuppelungen von Wagen zu Wagen durch den ganzen Zug, und die einzelnen Wagen haben ihre Lampen entweder jede einzeln oder alle parallel auf die Hauptleitung geschaltet. Ursprünglich war hier die E. P. St.-Zelle eingeführt, allein das Gitter dieser Zellen eignet sich für transportable Zwecke weniger gut, da die Füllmasse leichter herausfällt. Diese Akkumulatoren sind daher ersetzt durch Tudor-Zellen der Hagener Fabrik, welche für 500 Wagen die Beleuchtung lieferte, und durch Zellen von Kalk bei Köln. Auch von dieser Fabrik sind über 1100 Zellen geliefert worden. Während früher gegen die Akkumulatoren das schwere Gewicht geltend gemacht wurde, und die starke Lichtabnahme der Glühlampen getadelt wurde, ist inzwischen festgestellt, dass die vollständige Akkumulatoren-Einrichtung etwa 30 % des Gewichtes spart, wie es früher bei einer gleichwerthigen Gasbeleuchtung hätte an den Wagen gehängt werden müssen. Für die Glühlampen rechnen einzelne Betriebe 400 Brennstunden, andere 600 als Durchschnitt. Es hängt das natürlich von der Lampentype ab, mit welcher beleuchtet wird.

Auch Wagen und Schlitten werden bereits in grösserem Maassstabe mit elektrischem Licht durch Akkumulatorenbatterien versehen. Die Firma Kühlstein-Berlin-Charlottenburg hatte in Frankfurt a. M. mehrere derartige Wagen ausgestellt, welche den Vorzug haben, dass nicht nur die vorgeschriebenen Seitenlaternen angebracht sind, sondern auch dem Innern des Wagens Licht gespendet wird. Nur 9 Akkumulatoren kleiner Form sind unter dem Kutschersitz angebracht und speisen 2 oder 3 Lampen ca. 6—8 Stunden.

Es handelt sich hierbei mehr um die Konstruktion haltbarer Lampen mit niedriger Voltzahl, als um die Erfindung passender Akkumulatoren. Auch die grossen Akkumulatorenfabriken haben Typen, welche für diese Zwecke passend sind. Einige kleinere Fabriken beschäftigen sich besonders mit der Herstellung solcher kleinen Akkumulatoren. Viele Wagen sind mit den Akkumulatoren Heyl ausgerüstet, 4—6 Zellen des Typus T 3/2 und den Abmessungen $70 \times 163 + 170$ mm für jede Zelle genügen, da dieselben 25 A. St. Kapazität besitzen, um drei 8 Voltlampen für

4 Stunden zu speisen. Zum Laden dieser kleinen Batterien aus einer Centrale bedient man sich am besten eines Wasserwiderstandes zum Vorschalten, statt der theuren Drahtvorschaltwiderstände. Selbst wenn man eine solche kleine Batterie durch Primärelemente lädt, ist diese Beleuchtung nicht wesentlich theurer als gewöhnliche Beleuchtung. Dass derartige Beleuchtungseinrichtungen für jedes Vehikel, z. B. auch für Fahrräder, möglich sind, sei nur erwähnt.

242. Ein besonderes Interesse bringt man den tragbaren elektrischen Lampen entgegen mit Rücksicht auf die Verwendung in Bergwerken. Direkte Stromzuführung ist, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, schon wegen der Gefahr, schlagende Wetter zu entzünden, ausgeschlossen. Grubenlampen, welche die grösstmögliche Sicherheit bieten, sind schon seit längerer Zeit bekannt. Die Stella-Lampe[29]), welche anfänglich in England viel Anklang gefunden hat, besitzt eine kleine Akkumulatorenbatterie aus 2 Lithanodzellen von je 5 Platten (2 positiven und 3 negativen). Diese können in 5 Stunden mit 1 A. geladen werden und reichen dann aus, um ein Lämpchen von 1 Normalkerze 12—14 Stunden zu speisen. Der Akkumulator steht in einem galvanisirten Stahlblechkasten, von dem er durch Gummikissen isolirt ist, und wiegt mit der Lampe im Ganzen 1600 g. Die Lampe steht in doppelter Glashülse auf einer Springfeder. Wenn das äussere Glas zerbricht, tritt die Glühlampe automatisch in den Behälter zurück, so dass sie dann geschützt ist. Ein äusserlich erreichbarer Kommutator giebt die Möglichkeit, die Lampe zu löschen und zu entzünden.

Auf der Frankfurter Ausstellung zog die Pollak'sche Grubenlampe, welche 1800 g wiegt, die Aufmerksamkeit auf sich. Ein kleiner Pollak'scher Akkumulator mit ca. 10 A. St. Kapazität, in Ebonitkasten, steht auf einer unoxydirbaren Metallplatte und ist seitlich durch einen viereckigen Mantel, oben durch einen Deckel aus gleichem Metall geschützt. Durch eine elastische Kautschukplatte unter dem Metalldeckel werden die Zuleitungen zur Lampe in federnden Kontakt mit den Polen des Akkumulators gebracht. Die Lampe sitzt oben auf dem Deckel in einem Glascylinder, der durch einen Metalldeckel fest auf den Akkumulatorbehälter gedrückt wird. Sobald dieser Glascylinder zerbricht,

[29]) Compt. rend. 1890, Bd. 111, p. 301.

hebt der elastische Kautschukdeckel den Kontakt im Innern auf, und die Gefahr der Explosion ist durch das Verlöschen der Lampe beseitigt. Die Brenndauer wird zu 10 Stunden angegeben, während ein etwas grösseres Modell 16 Stunden brennen soll.

Derartige Grubenlampen sind seit jenen ersten Pionirversuchen von den meisten Akkumulatorenfabriken hergestellt worden. Es handelt sich dabei besonders um das Gewicht, wenn eine solche Lampe wirklich für den Betrieb brauchbar sein soll. Wenn also Grubenlampen von 5 kg empfohlen werden, so ist für den gewöhnlichen Arbeiter unter Tage eine solche Lampe bei der Arbeit zu schwer, sie kann nur zur Streckenbeleuchtung in Frage kommen. Die Heyl-Akkumulatoren werden mit sogenannter Trockenfüllung geliefert. Diese Trockenfüllung soll bis 300 Ladungen ohne Veränderung ertragen, man hat vor dem Laden hin und wieder etwas Wasser oder stark verdünnte Säure zuzugiessen, um den Verlust durch Verdunstung zu ersetzen. Während des Ladens wird die Trockenfüllung der Heyl'schen Akkumulatoren flüssig, nach beendetem Laden erstarrt sie wieder. Mit den Heyl-Akkumulatoren sind folgende Sicherheitslampen konstruirt:

Type	Gewicht	Brenndauer	Spannung der Lampe	Zahl der Zellen
F_1	0,850 kg	3	$5^1/_2$	3
F_2	2,2 „	9	$5^1/_2$	3
F_3	1,6 „	6—9	$3^1/_2$	2
F_3	1,9 „	10—12	$3^1/_2$	2
F_4	2,3 „	12—15	$3^1/_2$	2

Daneben seien auch die folgenden Sicherheitslampen mit Watt-Akkumulatoren genannt:

Type	Gewicht	Brenndauer	Spannung der Lampe	Kerzenstärke
Nr. 4	1,2	10	6	$3^1/_2$
„ 5	1,8	16	6	3
„ 6	3,4	35	8	4
„ 7	1,76	8	6	3
„ 8	3,00	18	6	3
„ 9	5,00	35	6	3

b) Akkumulatoren zur Bewegung von Fahrzeugen.

243. Wenn schon beim stationären Betrieb für Stromlieferung an Motoren darauf hingewiesen war, dass der Akkumulator als Kraft-Ausgleicher von grösster Bedeutung sei, so ist er in vielen Betrieben die Kraftquelle, nämlich wo er Automobile zu speisen

berufen ist. Mit wenigen Worten sei der Verwendung der Akkumulatoren zur Lösung der Frage des lenkbaren Luftschiffes gedacht. Das grosse Gewicht der Batterie, welche stark genug ist, den Ballon gegen den Wind zu treiben, ist das grösste Hinderniss. Trotzdem sind einige gelungene Versuche gemacht; der bekannteste ist wohl die Fahrt von Meudon nach Paris und zurück. Der Ballon war langgestreckt, ebenso die Gondel, in deren Mitte die Batterie aufgestellt war. Der Motor sass auf derselben Axe, auf welcher die Flügelschraube befestigt war. Obwohl jener Versuch als ein gelungener betrachtet werden muss, ist ein wesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete seither nicht zu verzeichnen gewesen, und wie die ganze Frage des lenkbaren Luftballons noch als eine offene zu bezeichnen ist, so sind auch die speciellen Fragen nach der Konstruktion der Batterie, des Motors und der Schraube noch nicht beantwortet.

244. Das Princip der direkten Stromzuführung bei Schiffen ist nur in den seltenen Fällen eines Kanals mit gleichmässiger Wassertiefe und starkem Betrieb möglich. Denn wenn der Zuführungsdraht über dem Wasser gespannt ist, so muss das Schiff diesen Kurs stets wieder fahren, und wenn nicht durch die stete Versorgung der langen Leitung mit Strom ein übermässiger Verlust eintreten soll, so müssen die Schiffe einander in kurzen Zwischenräumen folgen. Da beides nicht häufig vorkommen dürfte, so findet sich dieser Betrieb nur sehr selten, meines Wissens nur in Belgien und Holland. Für fast alle Betriebe von Booten kann dagegen der Akkumulatorenbetrieb in Frage kommen, wenn überhaupt mit Elektricität gefahren werden soll. Nachdem durch die Fahrt der Volta am 13. September 1886 von Dover nach Calais der Nachweis erbracht war, dass ein elektrisches Boot möglich sei, sind von verschiedenen Fabriken Akkumulatoren-Boote ausgerüstet worden. In der Volta waren 61 Zellen vom Gewicht 2 t aufgestellt, welche eine Stromstärke von anfänglich 28 A., zum Schluss von 24 A. lieferten und die 87 km in 8 Stunden zu durchfahren gestatteten. Das Boot war 11,3 m lang und 2,1 m breit. Die See war an jenem Tage ausserordentlich glatt. Für bewegte See würden für die Akkumulatoren nur die mit Trockenfüllung in Frage kommen können, da die Säure aus den gewöhnlichen Akkumulatoren überlaufen würde und die Batterie vernichten.

Schon 1881 trieb Trouvé in Paris ein kleines Boot durch

Akkumulatoren und erreichte damit nach einigen Verbesserungen eine Geschwindigkeit von 16,7 km p. St.; Reckenzaun fuhr 1882 auf der Themse und 1883 in Wien mit einem solchen Boote, 1885 baute derselbe in London ein Boot von 6 m Länge und 1,5 m Breite für 20 Personen. Letzteres erreichte, durch 50 Akkumulatoren getrieben, eine Geschwindigkeit von 13 km p. St. bei 160 Volt und 37 Amp. und 700 bis 800 Umdrehungen der Schraube. Bei dieser Beanspruchung reichte die Ladung nur für 4 Stunden. Die Handhabung des Schiffes war sehr bequem. Am Steuer befand sich auch der Umschalter für die Bürsten des Motors, so dass vor- und rückwärts gelaufen werden konnte, desgleichen ein Aus- und Einschalter für verschiedene Anzahlen der Zellen, um langsam und schnell fahren zu können. Letzteres wird besser erreicht durch das System der gruppenweisen Hintereinander- und Parallelschaltung, wie es bei der Konstruktion des Bootes „Elektra" durch Siemens & Halske angewendet ist.

Ueber dieses Boot (Fig. 85) berichtete Herr Oberingenieur Frischen. Das Schiff war nicht gebaut, um Erfahrungen mit dem elektrischen Betriebe zu machen, sondern um neue Logapparate zu prüfen. Trotzdem sind die Angaben über dies Schiff auch vom Standpunkt des elektrischen Betriebes wichtig. Das von Holtz in Harburg aus verzinktem Stahlblech gebaute Boot ist 11,5 m lang, 2 m breit und hat bei einem Tiefgang von 0,8 m Platz für 20 bis 30 Personen. In der Mitte des Schiffes sind 80 Akkumulatoren unter einem niedrigen Deck zwischen 2 wasserdichten Schotten, welche das Schiff in 3 Abtheilungen theilen, aufgestellt. Die Akkumulatoren werden von einer festen Station in ca. 8 Stunden mit 3,81 PS. geladen. Die Akkumulatoren treiben eine Dynamomaschine, deren Axe mit der Schraubenwelle gekuppelt ist. Diese Kuppelung ist elastisch, um sowohl beim Stromschluss ein Stossen für die Schraube und für das Schiff, wie bei etwaigen Beschädigungen an der Schraube Rückstösse für die Maschine zu vermeiden. Diese Kuppelung ist dadurch hergestellt, dass beide Wellen in einander gegenüberstehenden Scheiben endigen, welche an ihrem Rande zur Richtung der Axe parallele Zapfen tragen, die mit grossem Spielraum in einander fassen. Dann ist zwischen je zwei benachbarten Zapfen eine Anzahl Spiralfedern so angebracht, dass sie bei Drehung nach beiden Seiten auf Zug wirken. Die Dynamomaschine macht bei dieser Anordnung also ebenso viel Touren wie die Schraube, und

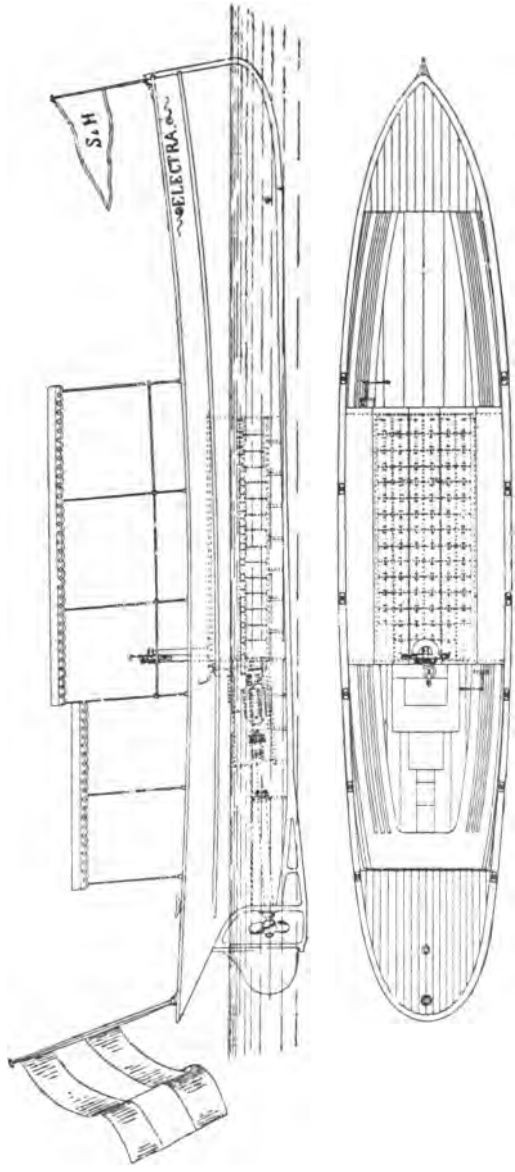


Fig. 85.

in der Konstruktion einer solchen schnellgehenden Schraube liegt die Hauptschwierigkeit für die Konstruktion. Um nämlich keine übermässige Belastung des Schiffes durch eine grosse, langsam laufende Dynamomaschine zu bewirken, muss die Maschine klein sein. Diese muss daher, um die nöthige Kraft zu entwickeln, schnell laufen. Diese Schraube hat desshalb nur 0,4 m Durchmesser und giebt bei 800 Umdrehungen dem Schiff eine Geschwindigkeit von 10 bis 11 km in der Stunde. Die verschiedene Geschwindigkeit wird erhalten durch 3 Arten der Schaltung. Durch den Umschalter kann entweder die ganze Batterie hinter einander eingeschaltet werden, dann hat man die grösste Schnelligkeit, oder die Batterie ist in zwei Gruppen parallel geschaltet oder endlich in 4 Gruppen. Alle drei Schaltungsweisen lassen sich auf Vorwärts- und Rückwärtsbewegungen anwenden. Jeder Akkumulator wiegt 26 kg, die Batterie also ca. 2 t. Ein Akkumulator kann in 4 Stunden 35 Ampère abgeben bei einer mittleren Spannung von 2 Volt, alle 80 liefern also 5600 V.-A. in 4 Stunden oder ca. 7,61 el. Pferdestärken.

Auf der Frankfurter Ausstellung 1891 fuhr auch das elektrische Boot der Firma Escher, Wyss & Co. aus Zürich, welches mit 56 Akkumulatoren der Oerlikon-Fabrik armirt war, von der Mainausstellung zum Fahrthor. Die Akkumulatoren sind auf diesem erheblich grösseren Schiff unter Deck angebracht, Steuerung und Schaltung befindet sich ebenfalls in der Mitte des Schiffes, und verleiht die auf der Welle der Dynamo sitzende Schraube dem Schiffe eine maximale Geschwindigkeit von 10 km p. Stunde. Die Zellen liefern für 5 bis 6 Stunden ausreichenden Strom.

Auch in England sind die Versuche mit elektrischen Booten fortgesetzt. Die Firma Woodhouse & Rawson hat eine Pinasse vom Stapel gelassen, welche ursprünglich zum Transport der Soldaten von Chatam nach Sheerness gebaut ist. Das Boot hat 70 E. P. St.-Zellen mit einer Kapazität von 120 A. St. Der Elektromotor erfordert bei voller Kraft 32 Ampère. Es kann das Boot also nur $3^1/_2$ St. so fahren. Die Schraube macht bei dieser Kraft 800 Umdrehungen pro Minute und giebt dann dem Boote eine Geschwindigkeit von 13 km p. St.

Eine eigenartige Anwendung der Akkumulatoren wurde von dem von Oberst Nobel 1886 erbauten elektrischen Schiff „Spark“ gemacht. Dieses enthielt 30 Akkumulatorzellen des Modells 23 S der El. P. St. Co. Jedes Element steht in einem Holzkasten.

Mit den Akkumulatoren, welche an einer Centralstation geladen werden, kann man entweder einen kleinen Motor von $1^1/_2$ Pferdekräften treiben, der dem Schiff eine Geschwindigkeit von circa 10 km p. Stunde verleiht, oder auch Glühlichter damit speisen. Letzteres ist der eigentliche Zweck des ganzen Bootes, das nur 25 Fuss lang ist. Das Boot fährt vor das Pulver-Magazin und legt zwei Verbindungsdrähte an die dort installirten Glühlampen; so kann man auch Abends gefahrlos in den Magazinen arbeiten ohne grossen Kostenaufwand, welchen die Anlegung eines besonders langen Zuleitungsdrahtes von der Centrale aus verursachen würde, noch auch bedingt Anheizen und Aufhören des immer nur für kurze Zeit nöthigen Betriebes einen nutzlosen Kohlenverbrauch. Es entspricht also dieses Boot den beweglichen Akkumulatorenbatterien, welche von der El. P. St. Co. auf Wagen in geladenem Zustande nach dem Ort ihrer Bestimmung gefahren werden, um dort, wo keine elektrische Anlage ist, bei besonderen Gelegenheiten elektrisches Licht liefern zu können.

Die Hagener Akkumulatorenfabrik hat eine grössere Reihe von Booten gebaut und eine Preisliste für betriebsfertige Akkumulatorenboote veröffentlicht. Es seien von denselben folgende erwähnt:

Länge m	Breite m	Tiefgang m	Geschwindigkeit km p. St.	Betriebsdauer St.	Tragfähigkeit kg	Zahl der Elemente	Leistung der Elektromotoren in P.S.
9,6	2	0,8	10	7	1750	80	6
10	1,8	0,65	10,5	7	„	80	6
12	2	0,9	12,	4	4000	80	10
15	2,8	0,9	13,	6	5000	80	16
6,5	1,6	0,45	8,5	4	560	40	3

Die Akkumulatoren sind für die grossen Boote in Holzkästen mit Blei und festem Deckel, für die kleinen Boote in Ebonit-Zellen mit gleichem Deckel eingebaut und werden je nach der Spannung der Centrale in einer Reihe oder parallel in zwei Reihen geschaltet geladen. Die Fahrgeschwindigkeit wird durch verschiedene Schaltung in Gruppen oder in Serie geregelt. Die Propellerschraube sitzt auf der Axe der Dynamomaschine.

Ein in Hamburg zur Besichtigung der Alster und der Flethe laufendes Boot, der „Flethenkieker", ist mit 80 Wershoven-Zellen in Hartgummikästen mit 210 A. St. Kapazität bei 3stündiger Entladung ausgerüstet. Der Strom von 69 Amp. giebt dem Motor eine Leistung von 15 PS. bei 450 Touren. Die Schraube ist auch hier direkt mit der Axe des Motors gekuppelt. Normal

ist die Fahrgeschwindigkeit 11 km p. Stunde. Bei der Probefahrt leisteten die Akkumulatoren in 4 Stunden 25 Minuten 297,4 A.St., ohne erschöpft zu sein, da sie noch 152 Volt Spannung zeigten.

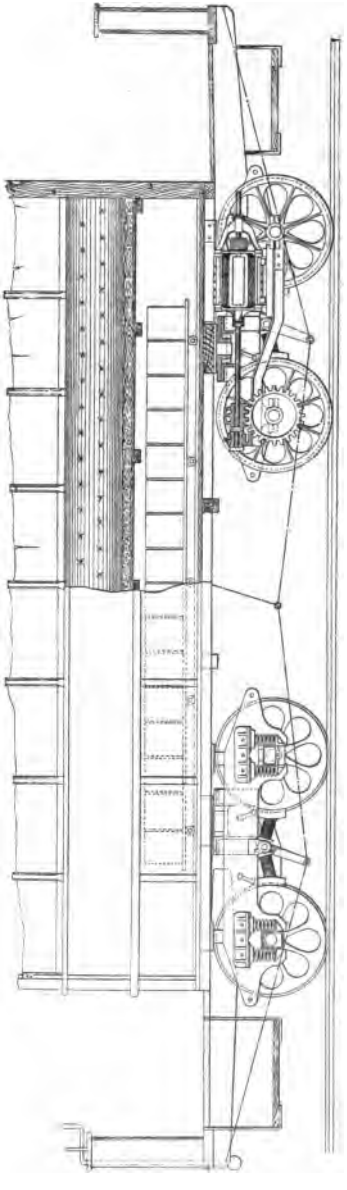
Die Untersee-Torpedoboote haben eine Zeit lang viel Aufsehen gemacht, aber in der Folge hat man nicht viel von denselben gehört. Es seien erwähnt: das Boot Gymnote, welches, mit 564 Desmazures'schen Akkumulatoren ausgerüstet von der französischen Marine-Kommission in Havre geprüft wurde; das Boot von Waddington mit 45 Akkumulatoren zu 600 A. St. und 13 km Geschwindigkeit bei 66 Amp. Entladestromstärke; das Boot von Cabanyes mit 160 Zellen und einem Motor von 60 PS. und endlich das Boot „La Peral" mit 600 Zellen für 5 Motoren, von denen 2 für den Antrieb der Schraube mit 30 PS. sorgen, während die andern Motoren das Unter- und Auftauchen bewirken.

245. Die Verwendung der Akkumulatoren im Strassenbahnbetriebe hat eine lange Geschichte von dem ersten Akkumulatorenwagen an, den Reckenzaun bereits 1883 baute. Die ersten Versuche der Art in grösserem Maassstabe fanden in Brüssel statt und hatten ein trauriges Ergebniss.

Die von der Gesellschaft „Les Tramways Bruxellois" geschaffene Anlage mit Akkumulatoren von Julien war für 12 Wagen eingerichtet, von denen jedoch nur 10 fertiggestellt und nur durchschnittlich 2 im Betrieb waren; dass bei solcher Einrichtung eine Unterbilanz das Ergebniss war, ist wohl selbstverständlich. Vom 17. April bis 8. Mai 1887 fuhr nur ein Wagen; dass mit solch mangelhaftem Betriebe keine Verzinsung des Anlagekapitals erreicht werden konnte, musste sich die Gesellschaft klar machen, und so sehr die Zeitungsnotiz, dass sich eine Unterbilanz von circa 12 700 Mk. beim elektrischen Betriebe ergeben habe, geeignet war, das Publikum abzuschrecken, so wenig beweisen diese Resultate für die Unbrauchbarkeit des Systems.

Die ersten Berliner Versuche[80]) fanden in der zweiten Hälfte von 1885 statt und waren mit dem Reckenzaun'schen System auf der Grossen Berliner Pferdebahn durch G. A. Plewe eingerichtet. Der Wagen (Fig. 86 und 87) ist für 34 Personen incl. Führer

[80]) Vortrag von Zacharias: Elektr. Zeitschrift 1886, p. 4. Abhandl. von Rühlmann: Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1886, p. 358.



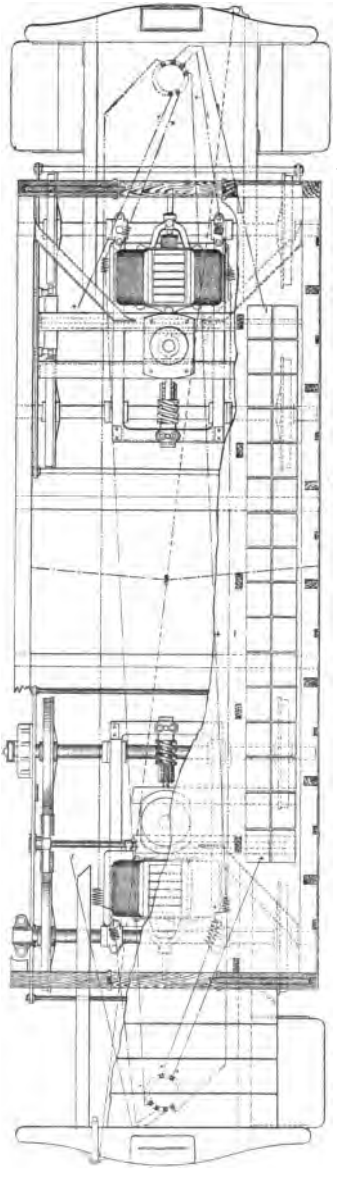


Fig. 86 u. 87.

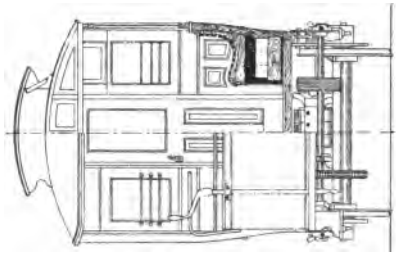
und Schaffner im Gewicht von ca. 2,2 t bemessen und wiegt selbst in voller Ausrüstung mit Akkumulatoren ca. 3,75 t, so dass das Gesammtgewicht, welches bewegt werden muss, ca. 6 t beträgt. Als Stromquelle sind unter den Sitzen 60 Zellen von den Abmessungen 20,5×20,5×14 cm so vertheilt, dass auf jeder Seite je 2 Reihen von 15 Zellen angebracht sind. Die Kästen, aus Teakholz mit Blei ausgekleidet, stehen auf Brettern, die auf Rollen beweglich sind, und enthalten 10 positive und 11 negative Platten. Das Gesammtgewicht der Akkumulatoren ist ca. 1,2 t. Diese geben ihren Strom bei stetiger Hintereinanderschaltung an 2 Reckenzaun'sche Motoren ab, von denen jeder nur 200 kg wiegt. Die Axe des Induktors dieser Motoren liegt in der Mitte der Wagen parallel zu den Seitenwänden und überträgt ihren Umlauf auf die eine Radaxe durch Schraube ohne Ende und Zahnrad.

Von dieser Uebertragung behauptet Zacharias, dass nur 15 % Kraftverlust eintrete, für gewöhnlich hat man von der Schraube ohne Ende höhere Verluste zu erwarten. Die günstigen Resultate sollen erreicht sein durch eine besonders steile Konstruktion der Schraube und vorzügliche Schmierung; es läuft nämlich das auf der Axe sitzende Zahnrad mit seiner unteren Hälfte in einem Oelgefässe.

Die Abweichung der Kraftregulirung von anderen Systemen ist noch besonders hervorzuheben. Auf jedem Vorplatz befindet sich ein Umschalter, welcher gestattet, den Stron aller hinter einander geschalteten Akkumulatoren in einen Motor zu senden, dann giebt es langsame Fahrt, oder in beide hinter einander geschaltete Motoren, um mittlere Fahrt zu erhalten, und endlich in beide parallel geschaltete Motoren, um besondere Kraftleistung zu erhalten.

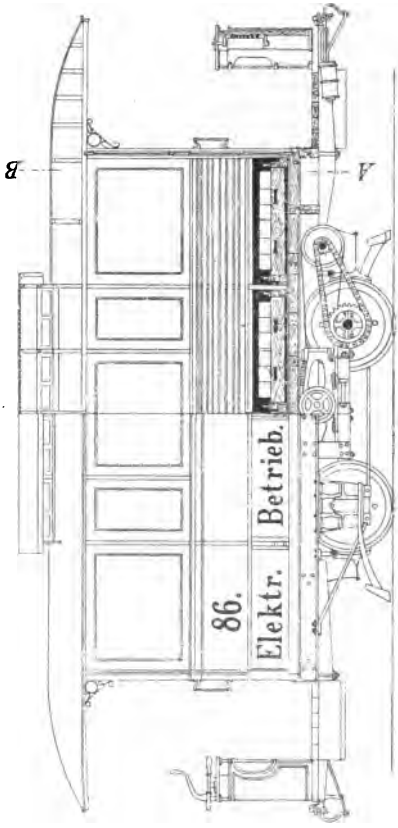
Die Akkumulatoren werden 4½ Stunden mit durchschnittlich 35 Amp. geladen, ebenso soll die Entladung im Mittel 35 Amp. betragen, doch wird bei besonderer Kraftentfaltung in Steigungen und beim Anfahren bis zu 50 Amp. erfordert. Die Entladung dauert 2 bis 3 Stunden je nach der Beanspruchung. Der Fehler in diesem Probeversuch war vor Allem die zu kleine Dimensionirung der Motoren und die unzureichende Kapazität der Akkumulatoren. In Folge dessen ist der Versuch auch nur Versuch geblieben.

In Hamburg handelte es sich um Versuche, welche Huber

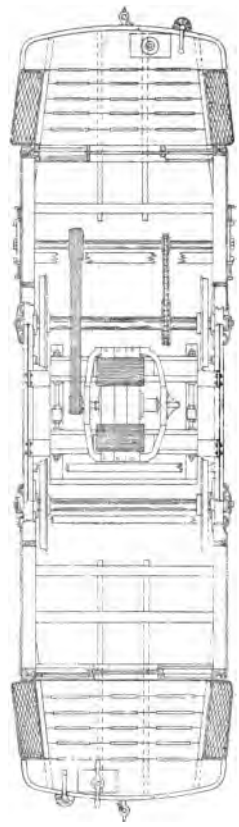


Schnitt A-B.

Fig. 90.



Aufriss



Grundriss.

Fig. 88 u. 89.

während 8 Monate unternahm. Die Konstruktion des Wagens ist aus der beistehenden Darstellung (s. Fig. 88 bis 90) des grösseren der beiden Wagen ersichtlich. Auch hier sind die Akkumulatoren unter den Sitzen angebracht, in Holzkästen zu je 18 Zellen geordnet (Fig. 88). Die Zellen waren aus Hartgummi nach dem Modell 15 T von Huber. Die Kästen waren auf Schienen leicht nach Aufklappen der Schutzbleche ein- und auszuschieben. Der Motor (ein etwas veränderter Siemens'scher) liegt in der Mitte zwischen den beiden Radaxen, die Welle des Induktors parallel den Axen des Wagens (Fig. 89). Die Bewegung der Welle überträgt sich auf eine Zwischenaxe durch Riemen und von der Zwischenaxe durch Julien'sche Kette auf eine Radaxe. Kette wie Zahnrad laufen in einem Oelkasten.

Die Schaltungsweise der Zellen ist so, dass zunächst die Zellen jedes Kastens hinter einander geschaltet sind. Durch einfache Schleifkontakte werden die Kästen unter sich hinter einander geschaltet. Durch die auf jedem Vorplatz befindlichen Umschalter hat man nun die Möglichkeit, 1) alle Zellen hinter einander an die Maschine zu legen, um grösste Kraftleistung zu erhalten; 2) die Zellen in 2 Gruppen unter sich parallel auf den Motor zu schalten, und 3) die Zellen in 4 Gruppen zu theilen, die unter sich parallel gelegt werden. So hat man 3 verschiedene Stromstärken. Endlich kann man die Zellen gänzlich ausschalten; und um bei starken Gefällen, respektive bei schnellem Anhalten die Bremsen zu sparen, kann man den Motor, welcher dann durch die Radaxe getrieben wird, zum Laden der Zellen benutzen; so gewinnt man einen Theil der verlorenen Energie wieder. Diese letztere Schaltungsweise ist natürlich nur von Nutzen, wenn es sich um ziemlich starke Gefälle auf längeren Strecken handelt. Auf der für diesen Betrieb ausgewählten Strecke kam z. B. eine solche Steigung von im Mittel 1 : 50 auf ca. 500 Meter vor. Die ganze Länge der Bahn ist 5,4 km, und bis auf zwei Theile von zusammen ca. 2 km Länge wechselt fortdauernd Steigung und Gefälle. Bei einer Probefahrt auf einer anderen Strecke, wo eine Steigung von 1 : 20 vorhanden ist, erhitzte sich der Motor des kleinen Wagens so stark, dass er beschädigt wurde. Es wurde schliesslich auf jedem Perron am Umschalter noch die Einrichtung getroffen, dass auch rückwärts gefahren werden kann.

Gleichzeitig sind beide Wagen nur vom 23. November bis 25. December 1887 gelaufen, sonst immer nur einer der beiden.

Solange die Verhältnisse normal waren, sind die Wagen gleichmässig gelaufen und haben pro 1 km Weglänge ca. 300 Volt-Amp.-St. gebraucht. Im December traten an einzelnen Tagen durch Schneeverwehungen und Einfrieren des Schneewassers in den Rillen der Bahn derartige Hindernisse ein, dass der Kraftverbrauch auf das Dreifache stieg; da zeigten sich die Wagen den an sie gestellten Forderungen nicht gewachsen. Auch hier waren die Motoren viel zu klein gewählt, so dass kein Dauerbetrieb erzielt werden konnte.

Obwohl nach den 8 monatlichen Betriebsergebnissen sich herausstellte, dass die Akkumulatoren nicht unbrauchbar geworden waren und die Kosten für 1 km etwa 2,4 Pf. billiger waren als bei Pferdebetrieb, war der Erfolg dieser Versuche ein durchaus negativer. Die Strassenbahn-Gesellschaften suchten den Fehler im Akkumulator, während er im Motor lag, d. h. in der ungenügenden Dimensionirung desselben und zum Theil in der mangelhaften Konstruktion der Uebertragung. Erst als durch den Betrieb von Strassenbahnen mit oberirdischer Stromzuführung und der glücklichen Ausbildung von Motoren der Beweis erbracht war, dass der elektrische Betrieb eine erhebliche Kostenersparung bedeute, wurde die Aufmerksamkeit auch wieder dem Akkumulatorenbetriebe zugewendet, wenigstens in Deutschland, während in Frankreich die älteren Versuche zu Dauerbetrieben führten. So war auf der Linie La Madeleine-Levallois Akkumulatorenbetrieb durch El. P. St.-Zellen eingeführt. Besonders erfolgreich waren die Chlorblei-Akkumulatoren von Laurent-Cély, durch welche die Linie Industrie-Palast-Concordienplatz seit 1891 versorgt wurde. Jeder Wagen hatte 64 Zellen in 2 Abtheilungen, welche mit 90 Amp. entladen werden dürfen, für gewöhnlich aber mit 45 Amp. entladen werden. Der Motor überträgt seine Bewegung durch Zahnrad auf die Wagenaxe. Durch die gleichen Akkumulatoren sind in Amerika ebenfalls mehrere Bahnen betrieben, so in Washington, Chicago etc. — Die Trambahn in Lyon ist mit Faure-, resp. Tudor-Zellen ausgerüstet, welche 150 A.St. Kapazität haben und maximal 45 Amp. Entladestrom zulassen.

Ein seit langer Zeit bestehender Betrieb ist auf der kurzen Strecke Haag-Scheveningen, wo 6 Wagen auf der 5 km langen Strecke verkehren. Die Wagen sind von der Form der alten Berliner Versuche, ruhen also auf 8 acht Rädern, jedoch wird nur der eine dieser Gestell-Wagen durch den Motor getrieben mittels

Zahnradübertragung. 192 Julien-Zellen in 8 Abtheilungskästen liefern den Strom, welcher sowohl durch Parallel- und Hintereinanderschaltung, wie durch Vorschaltwiderstände regulirt werden kann, und geben dem Wagen eine Geschwindigkeit von 20 km pro Stunde. Dabei reicht der Kraftvorrath der Zellen für 72 km Strecke aus. Das getriebene Gewicht ist 16 t, das Gewicht der Batterie ca. 4 t. Aus- und Einschieben der Zellenkästen geschieht in Zeit von 5 Minuten in der Ausgangsstation, und die Einschaltung der Zellen in den Stromkreis erfolgt automatisch durch Federkontakte.

In England ist eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, sowohl mit dem Princip, wie es die ersten Reckenzaun'schen Wagen hatten, mit Akkumulatoren unter den Sitzen in jedem Wagen, wie mit dem Lokomotiven-Princip, wo die Akkumulatoren auf einem besonderen kleinen Tenderwagen mitgeführt werden und den Personenwagen ziehen. Letzteres System hat sich als wenig wirthschaftlich erwiesen, aber auch die andern Versuche sind nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, so dass zur Zeit nur eine Strecke von 4,8 km in England den reinen Akkumulatorenbetrieb hat.

246. Es ist zur Zeit kein Zweifel, dass bei dichtem Verkehr der elektrische Betrieb mit Oberleitung der billigste ist; nur auf Strecken, wo bei grosser Länge ein geringer Betrieb ist, wird der direkte Betrieb von der Centrale aus wegen des durch die lange Leitung und den fortdauernden Spannungsverlust bedingten Verbrauchs zu theuer. Wo dagegen in kurzen Pausen die Wagen verkehren, ist jeder andere Betrieb einstweilen noch theuerer.

Wenn trotzdem der Akkumulatorenbetrieb zugenommen hat, so liegt das an bestimmten Vortheilen, welche er bietet vor jedem anderen Betriebe, und die, wenn sie auch nicht in Dividendenbezügen zu buchen sind, doch sehr grossen Werth haben. Vor Allem ist es die Selbständigkeit des einzelnen Wagens, die von Werth ist. Betriebsstörungen im Oberleitungsbetrieb ziehen gleich die ganze Reihe von Wagen in Mitleidenschaft, welche von der gleichen Zuleitung aus Strom empfangen, und es ist in Städten mit ausgedehntem Strassenbahnbetrieb in Oberleitung kein übermässig seltenes Bild, eine ganze Reihe Wagen still liegen zu sehen. Dass die unterirdische Stromzuführung noch viel mehr Betriebshindernisse bietet, ist bekannt. Freilich werden die Interessenten dieser direkten Betriebe immer nur die finanzielle

Seite betonen; seitdem jedoch der Nachweis erbracht ist, dass auch mit Akkumulatoren ein nutzenbringender Betrieb möglich ist, werden diese finanziellen Gründe nicht mehr soviel bedeuten. Gegen die Anwendung der Oberleitung ist in vielen Städten mit Recht geltend gemacht, dass das Strassenbild dadurch gestört werde, in Folge dessen haben mehrere Stadtverwaltungen sich gegen die Anwendnng dieser Betriebsart mit Entschiedenheit ausgesprochen und dadurch sehr fördernd auf die Ausbildung eines brauchbaren Akkumulatorenbetriebes eingewirkt. In anderen Orten ist für bestimmte Strecken die Oberleitung ausgeschlossen worden, und das hat zu einem „gemischten" Betriebe geführt. Beide Arten sind in grösseren Betrieben als brauchbar erwiesen.

247. Der reine Akkumulatorenbetrieb kann entweder, wie auf der Charlottenburger Bahn, so eingerichtet sein, dass die Kapazität der Akkumulatoren für den ganzen Tag Strom liefern kann, dann werden die Wagen gleichzeitig in der Nacht geladen mit einem entsprechend höheren Ladungsstrom. Die primäre Maschine arbeitet also nur wenige Stunden, aber in dieser Zeit ist sie voll belastet, arbeitet also wirthschaftlich gut. Dagegen haben die Akkumulatoren ein für die einzelne Fahrt zu grosses Gewicht, und man hat dies überflüssige Gewicht fortwährend mitzubewegen. Oder die Akkumulatoren sind kleiner dimensionirt, so dass sie für eine oder einige Fahrten Strom liefern und dann neu geladen werden müssen. Diese Neuladung lässt sich entweder so beschaffen, dass die Wagen in die Ladestation einfahren und hier die entladenen Zellen gegen geladene ausgewechselt werden, das ist in mehreren Betrieben eingerichtet worden; oder die Ladung erfolgt, während die Wagen auf der Strecke bleiben, in den Endstationen, wie z. B. bei der Frankfurter Einrichtung. Endlich im gemischten Betriebe erhalten die Akkumulatoren ihre Ladung durch den im Motor nicht verbrauchten Strom während der Fahrt aus der Oberleitung, um in den Strassenzügen, wo die Oberleitung fehlt, ihrerseits an den Motor Strom abzugeben; so ist der Betrieb in Hannover, Dresden etc. Wir wollen von diesen verschiedenen Betriebsarten einzelne Beispiele behandeln, ohne auf alle Anlagen einzugehen. Welches Princip im Einzelfalle das beste ist, wird eine genaue Einzelberechnung lehren müssen und kann nicht allgemein ausgesprochen werden.

Auf der Charlottenburg-Berliner Strassenbahn ist seit Beginn des Jahres 1897 ein Akkumulatorenbetrieb eingeführt. Darüber

berichtet Krebs: die Batterie besteht aus 124 Zellen des Watt-Akkumulators, die, in 2 Abtheilungen getheilt, innerhalb jeder Abtheilung hinter einander geschaltet sind; die ganze Batterie wiegt 3300 kg und liefert 240 V. Geladen wird mit 50 Amp. in 5 Stunden, und speichert man dadurch für 220 Wagenkilometer Betriebskraft auf. Die Zellen sind in Celluloidkästen eingebaut je 5 positive und 5 negative vom Typus St. 6 (s. Tabelle). Die normale Entladestromstärke ist 1 A. pro Quadratdecimeter Plattenfläche. Bei 18 A. Entladestrom sind 400 A.St. Kapazität angegeben, bei 30 A. sollen 330 A.St. vorhanden sein. Der voll besetzte Wagen wiegt ca. 11 Tonnen, ist mit einem Kummerschen 30pferdigen Motor ausgerüstet und wird durch einen Fischinger-Regulator, dessen Kurbel auch gleichzeitig die elektrische Bremsung in Gang setzt, regulirt. Wegen der guten Konstruktion dieser Apparate und des günstigen Standes der Geleiseanlagen ist nur ein geringer Stromverbrauch nöthig, es kommen nämlich auf den Wagenkilometer nur 320 Wattstunden, so dass die 330 A. St. einen Betrieb von 16—18 Stunden sichern.

Neben diesen kleineren Wagen sind seit November 1897 auch 4axige Wagen eingestellt, welche folgende Dimensionen haben: Gewicht des Wagens 8400 kg, der Akkumulatoren 6840 kg, der Motoren mit Zahnrädern 1500, des Steuerapparates etc. 380 kg, so dass ca. 17 Tonnen für den unbesetzten Wagen als Gesammtgewicht zu verzeichnen sind. Die Batterie besteht aus 180 Zellen zu 220—260 A. St. Kapazität, damit kann der Wagen sicher 156 km laufen; da die Strecke 6,5 km lang ist, reicht die Ladung also für einen ganzen Tag sicher aus. Die Batterie ist in 2 Theile getheilt und wird beim Anfahren und langsamer Fahrt parallel geschaltet, bei schneller Fahrt hinter einander. Der Motor ist ein Nebenschlussmotor (an jedem Drehgestell ist ein Motor), dessen Nebenschlusswickelung nur durch die halbe Batterie, also mit 160—180 V. erregt wird; wegen der besseren und leichteren Isolation ist diese niedrige Spannung von Vortheil. Die Bremsen arbeiten stromerzeugend. Es ist dabei weniger an die Gewinnung des Stromes gedacht, als vielmehr an die Betriebssicherheit. Einen voll besetzten Wagen von 20 Tonnen Gewicht aus voller Fahrt nur durch mechanische Bremsung zum Halten zu bringen, erfordert für den Führer eine enorme Arbeitsleistung; durch diese Fischingersche Einrichtung hat der Führer kaum Arbeit zu leisten, sondern der Motor besorgt die schnelle Bremsung. Wie selbst auf dieser

äusserst günstig gelegenen Bahnstrecke die Beanspruchung der Stromquelle variabel ist, zeigt Fig. 91, wo die von beiden Theilbatterien entnommenen Strommengen (mit Weston-Apparaten gemessen) addirt sind, so dass sie den Gesammtstromverbrauch darstellen. Der an den Haltestellen aus der Figur ersichtliche Wattverbrauch rührt von den Glühlampen her, da die Messung am Abend geschah. Die überaus bequeme Handhabung des Fischinger-Regulators, für dessen Konstruktion ich auf die Beschreibung des Erfinders selbst verweise[31]), ermöglicht vier

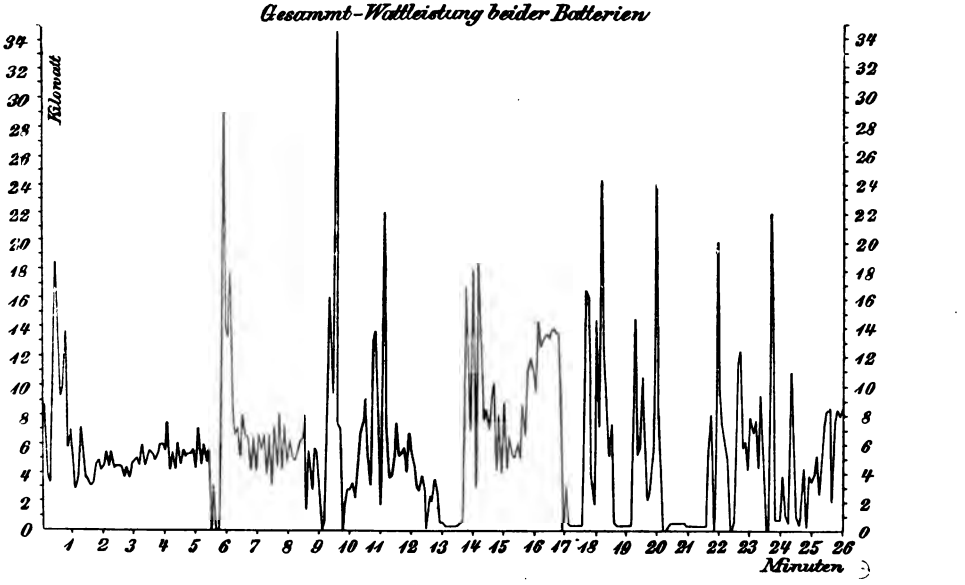


Fig. 91.

verschiedene Fahrtschaltungen und ist auch für die direkte Stromzuleitung verwendbar.

Dass das Celluloid als Masse für die Zellenkästen übrigens in einem Akkumulatorenwagen unter Umständen verhängnissvoll werden kann, hat der Brand eines Akkumulatorwagens auf der Strecke Steglitz-Zoologischer-Garten in Berlin am 21. April dieses Jahres ergeben. Seit dem 18. December 1897 fuhr dieser Wagen zur Probe auf jener Strecke. Es ist ein 2axiger Wagen für

[31]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 189.

33 Personen von 20 Tonnen Gesammtgewicht mit einem 30 PS.-Motor, die Batterie wiegt 3400 kg und hat 132 Zellen in 2 Abtheilungen mit 300 A.St. Kapazität, dieselbe soll für 170 km Strom liefern können, also da die Strecke 6 km lang ist, für den ganzen Tag ausreichen. Die Akkumulatoren sind Ribbe'sche, welche auf folgende Weise konstruirt sind. Eine ca. 1 mm breite Bleiplatte, die einen $3^1/_2$ mm starken Bleirahmen hat, ist durch längliche Ausschnitte in Stege getheilt, von denen 8 die Breite von je 5 mm haben und durchlocht sind, auf beide Seiten dieser Stege sind Celluloidstreifen gelegt und mit einander mittels Aceton durch jene Löcher verbunden. Diese Celluloidstreifen sind an der äusseren Seite breiter als innen und lassen so zwischen sich einen schwalbenschwanzartigen Kanal frei, in welchen die Füllmasse eingeschmiert wird. Die positiven und negativen Platten sind ferner durch eine perforirte Celluloidscheibe getrennt. Die Platte wiegt 1,15 kg. Von diesen Platten sind 7 positive und 8 negative in einen Celluloidkasten eingebaut. Die äusseren Polstücke der Platten sind an stärkere, aus dem Kasten herausragende Enden gelöthet. Diese herausragenden Enden tragen auf der einen Seite einen kleinen Eisenbehälter, in welchem sich Quecksilber befindet, am anderen Ende sind Kupferstreifen angelöthet, die in 4 Drahtzapfen auslaufen. Diese Drahtzapfen tragen einen Gummiring und werden in die Quecksilbernäpfchen getaucht, so dass die Gummiringe die Näpfchen verschliessen und ein Ausfliessen des Quecksilbers verhüten. Am 21. April war nun an einer dieser Löthstellen ein Riss entstanden[32]) und dadurch ein Flammenbogen erzeugt, der das Celluloid entzündet hatte. Soweit dasselbe mit der Säure in Verbindung stand, war es nicht zerstört worden.

248. Ein reiner Akkumulatorenbetrieb ist in Chicago eingerichtet[33]). Die Bahn ist 37 km lang und wird seit Sommer 1896 befahren. Die Wagen sind zweiaxig mit 28 Sitzplätzen und einem Walker-Motor von 50 PS. Die Batterie enthält 72 Zellen in 4 Abtheilungen à 18 Zellen im Gesammtgewicht von 4 t. Wenn alle 4 Abtheilungen hinter einander geschaltet sind, kann der Entladestrom auf 400 A. ansteigen und reicht für 40 km Fahrt aus. Die Ladung erfolgt so, dass die Genera-

[32]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 284.
[33]) Elektr. Zeitschrift 1898, p. 163.

toren auf 3 verschiedene Spannungen zu 160, 172 und 176 V. geschaltet werden können. Mit der Spannung 160 V. wird bei 150 A. zu laden begonnen; sobald die Stromstärke auf 30 A. sinkt, wird auf 172 V. geschaltet und ebenso zum Schluss auf 176 V., indem die Zellen an die Ladeschienen, welche diese Spannung halten, angelegt werden. Die Entladung erfolgt so, dass beim Anfahren alle 4 Abtheilungen parallel geschaltet sind, dann je 2 parallel und 2 hinter einander, endlich alle 4 hinter einander mit Vorschaltwiderstand, dann wird auch dieser ausgeschaltet, und zur grössten Geschwindigkeit wird das Feld des Motors geschwächt. Diese höchste Geschwindigkeit von 24 km wird in 60 Sekunden erreicht. Die mittlere Geschwindigkeit ist 19 km. Die Messungen über Ladung und Entladung, wie sie dort angestellt sind, und deren Ergebnisse ganz auffallend von den Messungen in Europa abweichen, verdienen keine Beachtung, da über die Grenze des Ladens und den Grad der Entladung gar nichts ausgesagt ist. Man kann bekanntlich ungezählte Watt bei der Ladung verschwenden, wenn man Gas entwickelt. Ein Nutzeffekt von 58 %, wie er sich in Chicago ergab, war vor 10 Jahren bereits in Europa ein überwundener Standpunkt. Dabei sollen die Akkumulatoren sehr gut sich bewährt haben und nach 2200 km noch intakt gefunden sein.

249. Während in Chicago die Wagen in der Ladestation neue Batterien erhalten, ist die kleine Bahn in Frankfurt a. M. mit Pollak'schen Akkumulatoren mit festen Zellen in den Wagen ausgerüstet, welche in der Endstation geladen werden. Die Bahn vom Bahnhofe bis zur Galluswarte ist nur 1,54 km lang; auf derselben verkehren 3 Wagen. Jeder hat 18 Sitz- und 16 Stehplätze und wiegt vollbesetzt 10,5 t. Die Batterie besteht aus 84 Zellen mit 120 A.St. Kapazität in 6stündiger Entladung, welche in 2 Reihen zum Anfahren parallel, sonst hinter einander geschaltet sind. Je 14 Zellen stehen in einem Kasten zum Herausziehen, für gewöhnlich bleiben die Zellen aber ruhig im Wagen. Das Laden geschieht nämlich auf eigenartige Weise in der Endstation. Hier fährt der Wagen unter einen Lademast (s. Fig. 92), von welchem 2 Kontaktpendel herabhängen für den positiven und negativen Pol über der Mitte des Wagens. Auf dem Wagendach sind 2 Kupferkontaktschienen angebracht, welche beim Einfahren unter den Lademast gegen die beiden Pendel schlagen und dadurch Kontakt herstellen. Die Ladung

erfolgt nun durch den in einer Umformermaschine in Gleichstrom verwandelten Wechselstrom der städtischen Centrale. Neben dem

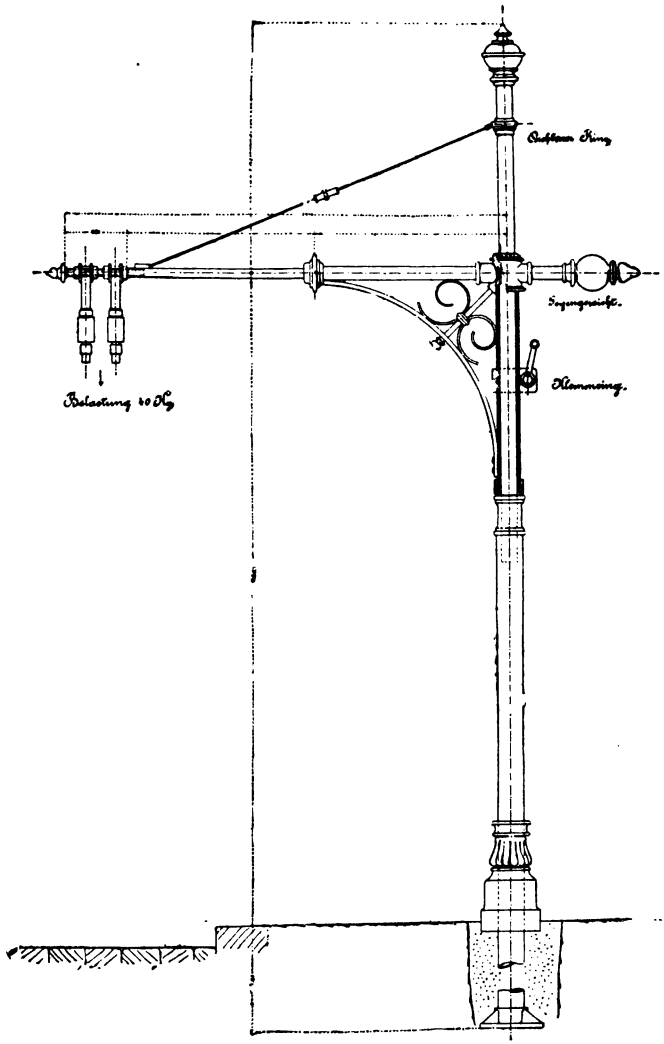


Fig. 92.

Umformer (Motor mit Dynamo) steht eine Pufferbatterie zu 105 Elementen, um die ganze Ladestation sich selbst reguliren

zu lassen. Der durchschnittliche Verbrauch ist 380 Wattstunden pro Wagenkilometer, da die Centrale 10 Pfg. für den auf 120 V. transformirten Wechselstrom per Kilowattstunde fordert, stellt sich der Verbrauch einschliesslich aller Stromverluste beim Umformer auf 4,6 Pfg. pro Wagenkilometer. Da der Aufenthalt an der Ladestation nur 4 Minuten beträgt, wird daselbst nicht die volle Ladung erreicht, aber doch so nahe, dass der Wagen Abends nach Einstellen des Fahrbetriebes nur etwa eine halbe Stunde Nachladung bedarf in der Station, um wieder vollständig für 6 Stunden mit Energie versehen zu sein. Auch dies Nachladen in der Station erfolgt, während die Batterien ruhig im Wagen stehen bleiben, durch Verbindung mit Zuleitungskabeln, die direkt zu den Polen der Batterie führen. Es ist also das lästige Auswechseln der Batterien vermieden und damit die Ursache vieler Gefahren für die Zellen.

250. Ein für viele neuere Einrichtungen von Strassenbahnen vorbildliches System ist in Hannover ausgebildet, welches, da es seit Sommer 1895 besteht, nicht nur einen Versuch darstellt, sondern durch seine Bewährung sowohl in technischer, wie in finanzieller Beziehung den Beweis erbracht hat, dass es nicht nöthig ist, die schönsten Strassen der Stadt durch Oberleitungsdrähte und Tragmasten zu verunzieren. Ueber diesen Betrieb sind mir seitens des Herrn Direktor Krüger bereitwilligst die Daten zur Verfügung gestellt, und bin ich dadurch in die Lage versetzt, die dort gemachten Erfahrungen verwerthen zu können. Der gesammte Betrieb in Hannover ist elektrisch und umfasst zur Zeit eine fertige Streckenlänge von 130,5 km, während noch grosse Erweiterungen projektirt sind. Von diesen sind 10,3 km reiner Oberleitungsbetrieb und 23 km werden automobil befahren. Von letzteren sind 2 ganz in der inneren Stadt verlaufende Linien mit reinem Akkumulatorenbetrieb versehen, da sie mit Oberleitung gar nicht in Berührung kommen. Alle anderen Linien werden mit gemischtem Betrieb befahren, d. h. auf den ausserhalb der eigentlichen Stadt liegenden Strecken nehmen die Wagen durch Siemens'schen Bügelkontakt Strom von der Oberleitung und treiben den Motor (resp. die beiden Motoren) und laden die Akkumulatoren. Tritt der Wagen in das Stadtgebiet, wo die Oberleitung aufhört, so wird der Bügel auf das Dach des Wagens heruntergezogen und festgemacht, und die Akkumulatoren geben nun den Strom für den Motor her.

Um alle Strecken mit allen Wagen befahren zu können, ist die Einrichtung der Wagen für den reinen Akkumulatorenbetrieb dieselbe wie die der Wagen für gemischten Betrieb. Die älteren Wagen haben alle nur einen Motor in bekannter Weise an der Axe aufgehängt; es sind jetzt aber auch einige grössere Wagen mit zwei Motoren im Betrieb. Der Wagen mit einem Motor hat 202 Zellen; jede Zelle hat eine positive Platte der neueren Hagener Konstruktion mit grosser Oberfläche, nämlich 85 Quadratdecimeter und zwei negative Halbplatten. Die negative Halbplatte enthält 600 Gramm Bleisalze. Jede Zelle wird mit 2 Liter Säure vom spec. Gewicht 1,21 gefüllt. Die Kapazität ist von der Fabrik mit 25 A.St. garantirt in 2stündiger Entladung, sie beträgt nach den Messungen in Hannover aber 34 bis 36 A.St. Die Zellen bestehen aus Hartgummi und sind unter den Sitzbänken gut isolirt eingebaut. Da ein Auswechseln der entladenen Zelle nicht nöthig ist, sind die Akkumulatoren nur durch die aufklappbaren Sitzbänke zugänglich. Allwöchentlich wird die Batterie auf Spannung und Säuredichte geprüft, alle Vierteljahre findet eine Kapazitätsprobe statt. Thatsächlich werden nur etwa 25 % dieser Kapazität im regelmässigen Betriebe benutzt, daher sind die Wagen auch im Stande, bei etwa eintretenden Störungen in der Leitung oder in der Maschinenstation mehrere Stunden den Betrieb ohne Aufladung aufrecht zu erhalten.

Die Lebensfähigkeit der Platten ist verschieden, je nach der Beanspruchung, die positiven Platten werden nach 35 000 bis 45 000 km Fahrt ausgewechselt und durch neue ersetzt, während die verbrauchten wieder eingeschmolzen werden. Die negativen sind am empfindlichsten gegen Ueberanstrengung. Wenn aus irgend welchen Gründen mit zu grosser Stromstärke geladen wird, schrumpft die Füllmasse zusammen und verbleit, oder wenn die Salze nicht rein waren, tritt Auswachsen und Ausfallen der Füllmasse ein. Die mittlere Lebensdauer dieser negativen Platten ist 30—35 000 km. Die Gitter der negativen Platten werden aber wieder benutzt und die Füllmasse nur von neuem hineingeschmiert. Die positiven Platten gehen meist durch Stehen im entladenen Zustande zu Grunde oder durch zu starke Entladung, indem sich Sulfat bildet. An Hartgummikästen werden jährlich etwa 10 % unbrauchbar. Es stellen sich demnach die Unterhaltungs- und Erneuerungskosten auf 1,22 Pfg. per Wagenkilo-

meter bei gemischtem Betrieb und auf 2,06 Pfg. bei reinem Akkumulatorenbetrieb nach den Ergebnissen der letzten Jahre. Die Akkumulatoren im reinen Betrieb werden stärker entladen als im gemischten, daher haben sie eine höhere Erneuerungsquote. Rechnet man zu diesen Unterhaltungskosten der Batterie auch die Batterieauskleidung, die Abnutzung des Wagenmaterials an Holz, Bänken, Deckeln, Ausdünstungsrohren, Trichtern etc., wie sie in Folge der Batterie mehr zerstört werden, so wird die Gesammterhaltung etwa 3—3,5 Pfg. per km kosten.

Die Akkumulatoren für reinen Betrieb werden in der Ladestation in 25—30 Minuten geladen und zwar zu Anfang mit 2,4 V. pro Zelle und in der zweiten Hälfte der Zeit mit 2,65 V., dann fahren die Wagen 14,58 km resp. 15,7 km, wozu mit den verschiedenen Aufenthalten auf den Stationen ca. 2 Stunden gebraucht werden, um dann wieder in die Ladestation zurückzukehren. Bei dem reinen Akkumulatorenbetrieb hat sich bei den regelmässigen Messungen ein Güteverhältniss von 90 % und ein Nutzeffekt von 73 % ergeben. Beim gemischten Betrieb liegen dergleichen Messungen nicht vor, da für die Ladungszeit nicht gemessen wird, wie viel Strom nur für das Laden und wie viel für den Motor verbraucht wird. Es würde sich jedoch ein etwas niedrigerer Procentsatz ergeben, da die Ladung stets eine übermässige ist und die Entladung nur bis zu 25 % der vollen Entladung steigt. Wenn nach Einstellung des Betriebes die Wagen in die Ladestation zurückkehren, werden sie in wenigen Minuten voll geladen, was nothwendig ist, da auf einigen entfernten Strecken der Oberleitung die vorhandene Spannung nicht ausreicht, um 2,65 V. pro Zelle zu liefern.

Die 202 Zellen sind in 2 Reihen unter den Sitzbänken geordnet, die komplette Batterie wiegt 2,4 t, das Gewicht des ganzen Wagens mit einem Motor ist 10 t, das eines Wagens mit 2 Motoren ist 12 t. Die mittlere Geschwindigkeit inklusive Anhalten ist 10—12 km per Stunde, die maximale ca. 18 km, wenn der Wagen automobil fährt. Die reinen Zugkosten stellen sich im Jahresdurchschnitt auf 11,5 Pfg. pro Wagenkilometer inklusive Fahrpersonal.

Die Schaltung, welche ausführlich in der Elektr. Zeitschrift[34]) beschrieben ist, hat zunächst einen Hebelumschalter, welcher die

[34]) Elektr. Zeitschrift 1897, p. 178.

beiden Bezeichnungen Ladung und Entladung trägt. Sobald der Wagen von der Oberleitungsstrecke auf die freie Strecke fahren soll, wird dieser Hebel umgelegt auf Entladung. Da während des Betriebes mit Oberleitung die verschiedenen Geschwindigkeiten durch Vorschaltwiderstände vor dem Motor erreicht werden, so ist auch beim automobilen Betriebe die Möglichkeit geboten, mit den Vorschaltwiderständen, die in 4 Abstufungen abnehmen, zu fahren, doch soll dies in der Regel nicht geschehen, sondern es sollen die Schaltungsstellungen 5 und 6 benutzt werden. Die Schaltung 5 bedeutet für Oberleitungsbetrieb die Benutzung des vollen Stromes ohne Vorschaltwiderstand, für die automobile Fahrt ist es die Schaltung der Batterien in 2 parallelen Gruppen zu je 101 Zellen, mit der mittleren Entladespannung 1,89 V. pro Zelle; dazu kommt nun für letzteren Betrieb noch die Schaltung 6, wo die Zellen alle hinter einander geschaltet werden. Ebenso sind die Zellen geschaltet, wenn der Hebelumschalter auf „Ladung" gelegt wird. In der Regel wird automobil in der Stellung 5 gefahren, dann hat der Motor den günstigsten Wirkungsgrad, und werden dann ca. 380 Watt per Wagenkilometer gebraucht. Bei den Wagen mit 2 Motoren sind die Zellen stets hinter einander geschaltet.

Da bei den gemischten Betrieben nur ca. 16 km durch Akkumulatoren versorgt werden, ist auf den Oberleitungsstrecken der Fall nicht selten, dass die Batterie Strom an die Oberleitung abgiebt. Es übernimmt dann also die Batterie die Stelle eines Stromausgleichers und verdeckt mangelnde Spannung in der Oberleitung. Es sind Fälle vorgekommen, dass die Oberleitung überhaupt stromlos war, dann versorgte der Akkumulator den Motor auf dem Umwege durch die Oberleitung, ohne dass die Umschaltung erfolgte. Es ist daher auch für die mit Oberleitung versehenen Strecken der Akkumulator insofern günstig, als er für eine konstante Belastung der Stromerzeugungsanlage sorgt. Es sind daher die Kohlenerfordernisse in Hannover pro Kilowatt sehr niedrige, und arbeitet die Centrale äusserst günstig. —

Der verhältnissmässig niedrige Wattverbrauch bei dem Akkumulatorenbetriebe gegenüber dem bei direktem Betriebe erklärt sich ausser durch die günstige Schaltung in Bezug auf die Spannung auch durch den Fortfall der Vorschaltwiderstände. In Frankfurt wurden übrigens bei der kurzen Fahrt nur 330 Wattstunden pro Kilometer gebraucht. Die auffallende Thatsache,

dass trotz des grösseren Gewichtes bei den Akkumulatorenwagen der Kraftverbrau geringer ist, hat ihre Ursache darin, dass der Luftwiderstand bei der Fahrt derselbe bleibt, ob der Wagen schwer oder leicht ist, die Reibungswiderstände aber gering sind im Vergleich mit jenem Widerstande.

Es ist begreiflich, dass nach den sehr günstigen Hannoverschen Versuchen der Akkumulatorenbetrieb in reiner oder gemischter Form eine grössere Beachtung gefunden hat, so dass in vielen

Fig. 93.

Strassenbahnbetrieben diese Einrichtung eingeführt wird oder werden soll, so in Berlin, in Petersburg etc.

251. Neben den Strassenbahnen haben die freien Motorwagen natürlich auch schon verschiedentlich die Erfindungsgabe der Elektriker gereizt. Grosse Erfolge sind bisher dabei nicht aufzuweisen. Wie die Motorwagen überhaupt noch im Anfangsstadium der Entwicklung stehen, so auch die Akkumulatorenwagen. Die meisten Erzeugnisse dieser Art haben ein sehr kurzes Dasein gehabt, indem sie entweder nicht dauerhaft oder zu plump waren. Von einem Akkumulatorenwagen neuerer Konstruktion, wie Fig. 93 ihn darstellt, kann beides nicht behauptet

werden. Der Wagen ist in seiner Gestellkonstruktion ganz nach den Erfahrungen der Fahrradfabrikation gebaut. Der Motor treibt durch ein auf seiner Ankerwelle sitzendes Zahnrad die hintere Axe des Wagens. Der Strom wird von 44 Zellen, die in 4 Holzkästen stehen, geliefert, welche 400 kg wiegen, das Gewicht des ganzen Wagens ist 800 kg inkl. Batterie. Die maximale Geschwindigkeit ist 20 km pro Stunde, und soll die Kapazität für 45 km ausreichen. Geladen kann die Batterie werden mit 65 oder 110 V. Die Schaltung beim Entladen erlaubt 3 verschiedene Gruppirungen der Elemente, und die maximale Geschwindigkeit kann schliesslich durch Schwächung des Motorfeldes erreicht werden. Durch einen Umschalter kann auf „Rückwärts" gestellt werden, doch nur wenn die Stromstärke 0 ist. Durch einen Wattstundenzähler, dessen Zeiger einen Halbkreis durchläuft, wird stets angegeben, wie viel Wattstunden im Akkumulator noch vorhanden sind. Die ganze Handhabung und Steuerung des Wagens ist so einfach, dass jeder Laie denselben ohne elektrische Vorkenntnisse fahren kann. Um Unbefugten das Fahren unmöglich zu machen, zieht man einen kleinen Aluminiumbolzen aus der Leitung, dann ist die Batterie abgeschaltet. Ueber längere Betriebsergebnisse ist noch nichts verlautet, doch sind die bisherigen Resultate günstige. Auch Omnibusse sollen elektrisch betrieben werden mit Gülcher-Akkumulatoren. Dass auch Lokomotiven, welche den Rangirdienst auf Bahnhöfen zu besorgen haben, mit Nutzen elektrisch betrieben werden können, hat die auf dem Bahnhofe Königstein mit 40 Elementen ausgerüstete Lokomotive der Firma Lahmeyer & Co. bewiesen, welche im Stande ist, 50000 kg mit einer Geschwindigkeit von 2 m pro Sekunde zu ziehen. Ein Vorzug vor anderen elektrischen Lokomotiven ist die Unabhängigkeit von der Stromzuleitung und darum die Brauchbarkeit im Rangiren auf jedem noch so ausgedehnten Bahnhofsterrain ohne die hier besonders lästigen Stromzuführungs-Stangen und -Drähte.

252. Gegen die Verwendung der Akkumulatoren hat sich besonders in früheren Jahren, aber auch noch bis in die Gegenwart der Einwand geltend gemacht, dass ein Nutzeffekt von 70 % unwirthschaftlich sei. Es ist ja verschiedentlich nicht nur im Laboratorium, sondern auch in grösseren Betrieben ein höherer Nutzeffekt erzielt worden, bis zu 80 % und darüber. Allein so anerkennenswerth und erwünscht auch diese Steigerung des Nutz-

effektes ist, es ist nicht dieser Fortschritt, welcher den Akkumulatoren eine so allgemeine Verbreitung gesichert hat, denn da die Dynamomaschine mit 95—97 % arbeitet, würde sie den Akkumulator ja immer noch weit übertreffen und müsste der primäre Strom daher immer sehr viel billiger sein. Trotzdem zeigen die Betriebsangaben aller Centralen, dass durch Einführung einer Akkumulatorenbatterie die Wirthschaftlichkeit erhöht wird. Die Praxis hat hier scheinbar gegen die Theorie entschieden. Es liegt das an der durch den Akkumulator bedingten veränderten und verbilligten Betriebsweise, so dass trotz des Verlustes von $^1/_4$ der Energie die Kilowattstunde erheblich weniger Kohle verbraucht als ohne Batterie. Seit diese Erfahrung anerkannt ist, hat man die anderen Vorzüge der Betriebssicherheit und der Bequemlichkeit gern die Veranlassung sein lassen, auch dort, wo man anfänglich gegen die Batterie allerlei einzuwenden hatte, dem Akkumulator seine Stelle anzuweisen zum Nutzen für das stromabnehmende Publikum, aber vor Allem zum Nutzen des Elektricitätswerkes selbst.

Namen-Register.

(Die Namen der Erfinder, welche nur in der Patentliste vorkommen, sind hier fortgelassen. Die Zahlen bedeuten die Seite.)

Allard, Nutzeffekt 266.
Ampère, Theorie der Elektrolyse 21.
Anderson, Akkumulator 168.
Andreoli, Akkumulator 149.
Andrews, Ozon 43. Antozon 44.
Aron, Akkumulator 171. Theorie der Stromerzeugung 237 u. 242. Nutzeffekt 266 u. 273.
Arrhenius, Dissociationstheorie 60.
d'Arsonval, Akkumulator 210.
Ash, Zersetzung durch den Strom 2.
Askenasy, Reinigen der Schwefelsäure 330.
Aulinger, s. Streintz.
Avogadro, Umkehrungen 116.
Ayrton, Theorie der Stromerzeugung 240. Die El. Pow. St. C.-Zellen 299. Der Epstein-Akkumulator 311.
— und Perry, Nutzeffekt 266. Schaltung 345.

Badische Eisenbahndirektion, Vergleichende Versuche an Zellen 318.
Bailhache, s. Desmazures.
Bailly, Akkumulator 139.
Bancroft, Oxydationsketten 71.
Bandsept, Akkumulator 142.
Barber-Starkey, Akkumulator 182. Bleisulphat 241.
Barbier, Akkumulator 175.
Barrier, Akkumulator 158.
Basset, Akkumulator 153.
Beaumont, Akkumulator 159.
Becketoff, Aktiver Wasserstoff 45.
Becquerel, Theorie der Elektrolyse 22.
Beeman, Akkumulator 216.
v. Beetz, Polarisation 102 u. 260. Aluminiumzelle 260.
Benjamin, Akkumulator 209.
Berthelot, Ueberschwefelsäure 44 u. 253. Wärmeentwicklung 295.
Berzelius, Theorie der Elektricitätserregung 19.
Biggs, Akkumulator 159.
Biot, Leitungsfähigkeit d. Wassers 14. Wasserzersetzung 15.
le Blanc, Polarisation 99. Haftintensität 111. Wasserzersetzung 113. Theorie der Akkumulatoren 254.
Blanchard, Akkumulator 216.
Blank, Akkumulator 212.
Boccali, Widerstandsmessung 276.
Boese, Akkumulator 191. Kapazitätstabelle 321.
Boettcher, Akkumulator 211. Theorie der Kupfer-Zink-Akkumulatoren 260.
Bradley, Akkumulator 167.
Braun, Kontaktkraft 70. Wärmeentwicklung 295.
Bright, Akkumulator 149 u. 177.
Brugnatelli, Hydrate 80. Uebergangswiderstand 85. Feste Niederschläge 116.
Brush, Erwärmen der Platten 141. Akkumulator 165.
Buff, Polarisation 102 u. 104. Aluminiumzelle 260.

de Calo, Akkumulator 148.
Cantor, Theorie der Elemente 249.
Carlin, Akkumulator 141.
Carlisle, s. Nicholson.
Carpenter, Akkumulator 185.
Carpentier, Akkumulator 137.
de Changy, Akkumulator 139 u. 153.
Chompré, Theorie des Stromes 23.
Clark, Akkumulator 215.
Clas, Akkumulator 193.
Clausius, Theorie der Zersetzung 40. Theorie der Stromerzeugung 52.
Cohné, Akkumulator 157.
Commelin, Akkumulator 142 u. 215.
Configliachi, Uebergangswiderstand 85.
Correns, Akkumulator 185. Kapazitätstabelle 321.
Corsepius, Ausgleichswiderstände 349.
des Coudres, Die Boettcher'sche Zelle 314.
Courmont, Akkumulator 221.
Crompton, Akkumulator 159.
Crova, Polarisation 101 u. 107.
Cruickshank, Wasserzersetzung 7 u. 11.
Cuthbert-Currie, Akkumulator 176.
Czapski, Wärmetönung 73.

Daniell, Salzlösungen 14. Zersetzung 32. Wanderung der Ionen 34. Polarisation 119.
Dannert, Akkumulator 158 und 222.
Darrieus, Theorie der Zellen 252.
Davy, Wasserzersetzung 9 u. 11. Theorie der Elektrolyse 17. Okklusion 108.
Desmazures, Akkumulator 142. Theorie des Kupfer-Zink-Akkumulators 259.
Dick, Zugbeleuchtung 386.
Dietrich, Ueber de Khotinsky's Akkumulatoren 307.
Doleczalek, Einfluss der Concentration 284. Wärmewerth 286.
Drude, anomale Leitung 66.
Ducrotet, Aluminiumzelle 260.
Dujardin, Akkumulator 140.
Dun, Akkumulator 166.

Earle, Nutzeffekt 287.
Eckelt, Akkumulator 202.
Edison, Akkumulator 143.
Edlund, Kontaktkraft 70. Polarisation 98.
Eikemeyer, Akkumulator 185.
Elbs, Theorie der Akkumulatoren 253.
Elieson, Akkumulator 140.
Elwell, Akkumulator 135.
Engler, Antozon 44.
Entz, Akkumulator 216.
Epstein, Akkumulator 150.
Erman, Leitungsfähigkeit des Wassers 14. Unipolare Leitung 81.
Ernst, Akkumulator 182.
Esher, Akkumulator-Boot 398.

Fabbroni, Wasserzersetzung 4 u. 7.
Faraday, Elektrolyse 25. Gesetze 27. Kontaktkraft 29.
Farbaky, Akkumulator 183.
Faure, Akkumulator 130 u. 178.
Fechner, Theorie des Stromes 21. Uebergangswiderstand 83. Passivität 117.
Finot, Akkumulator 215. Theorie der Kupfer-Zink-Akkumul. 259.
Fischinger, Regulator an Strassenbahnen 408.
Fitz-Gerald, Akkumulatoren 159, 166 u. 217. Theorie der Elemente 249. Die Lithanod-Zelle 313.
Flick, Akkumulator 215.
Föppl, Polarisation 99.
Förster, Theorie der Elemente 258.
Foucroy, Wasserzersetzung 12.
Frankland, Akkumulator 152. Theorie der Elemente 239.
Freudenberg, Zersetzung der Metallsalze 113.
Frischen, Akkumulator-Boot 396.
Fritsch, Leitung der Salze 66.
Frölich, Widerstandsmessung 276 u. 278.
Fromme, Polarisation 103.
Fuchs, Polarisation 98.

Garassino, Akkumulator 141 u. 185.
Gardner, Akkumulator 172.
Gaugain, Polarisation 106.
Gautherot, Polarisation 76.
Gelnhausen, Kapazitätstabelle 320.
Gerald, Akkumulator 166 u. 217.
Gerard, Ueber Julien-Zellen 306.
van Gestel, Akkumulator 202.
Gibson, Akkumulator 202.
Gilbert, Volta'sche Säule 5.
Gladstone u. Tribe, Stromerzeugung 234.
— u. Hibbert, Bleisulfat 240. Widerstandsmessung 283.
Glüsener, Akkumulator 140.
Gmelin, Theorie des Stromes 23. Wanderung der Ionen 34. Superoxyde 123.
Godeau, Akkumulator 158.
Gordon, Polarisation 114.
Graetz, Aluminiumzelle 261.
Grotthuss, Theorie der Elektrolyse 16.
Grout, Akkumulator 147 u. 170.
Grove, Gaselement 109.
Gülcher, Akkumulator 177. Kapazitätstabelle 321.

Haagn, Widerstandsmessung 281.
Hachette, Theorie des Stromes 23.
Häberlein, Nutzeffekt 274.
Hagen, Akkumulator 188. Zugbeleuchtung 390 u. 392.
Hallwachs, Ueber Schulze's Akkumulator 148. Nutzeffekt 266 u. 269.
Hammacher, Akkumulator 220.
Hartung, Akkumulator 207.
Headland, Gitterkonstruktion 134.
Heidmann, Elektrolyse 29.
Heil, Akkumulator 220.
Heim, Theorie des Stromes 238. Säuregehalt 283. Lebensdauer 324.
Heinemann, Akkumulator 159.
Heinz, Akkumulator 157.
Helios, Thermoakkumulator 222.
v. Helmholtz, Theorie des Stromes 30. Chlor-Quecksilberelement 54. Molekularladung 62. Spannungsdifferenz 71. Wärmetönung 73. Polarisation 99. Okklusion 110. Temperaturkoefficient 285.
Henrici, Uebergangswiderstände 87.
Henry, Wasserzersetzung 11.
Hering, Akkumulator 201.
Heyl, Akkumulator 218. Grubenlampe 394.
Higgins, Akkumulatoren in der Telegraphie 378. Ueber den Brush-Akkumulator 309.
Hittorf, Wanderung der Ionen 35. Koncentrations-Aenderung 39.
van't Hoff, osmotischer Druck 58. Feste Lösungen 66.
Hoffmann, Ozon 44.
Holdrege, Akkumulator 175.
Hollingshead, Akkumulator 221.
Hopfelt, Differential-Voltmeter 342.
Hough u. March, Akkumulator 206 u. 218.
Huber, Akkumulat. 181. Strassenbahn 402.
v. Humboldt, Zersetzung durch den Strom 2. Polarisation 75.

Jacobi, Sekundärer Strom 125.
Jahn, Wärmetönung 73 u. 295. Polarisation 213.
Jamin, aktiver Wasserstoff 45.
Jarman, Akkumulator 151.
Johnson, Akkumulator 175.
Jones, Akkumulator 139, 147 u. 166.
Joubert, Nutzeffekt 266.
Julien, Akkumulator 181 u. 216.
Justus, Akkumulator 216.

de Kabath, Akkumulator 136.
Kalischer, Akkumulator 156.
Kalk, Kapazitätstabelle 320.
Kastner, feste Niederschläge 116.
Keir, Passivität 117.
Keith, Akkumulator 150.
Kenedy, Formieren 136.
de Khotinsky, Akkumulator 158 u. 160.
Kingzeff, Akkumulator 149.
Kirchof, Akkumulator 209.
Kirkpatrick, Akkumulator 220.

Kittler, Gutachten 361.
Klingelfuss, Hochspannungsakkumulator 359.
v. Knorre, Mangansalze 258.
Koch, Okklusion 108.
Kohlrausch, F., Leitungsvermögen wässriger Lösungen 55. Molekulares Leitungsvermögen 56. Schwefelsäure 57. Reibungswiderstände 64. Temperaturkoefficient 65. Reines Wasser 66. Polarisation mit Wechselströmen 87.
Kohlrausch, R., Elektrolyse 31.
Kohlrausch, W., Tudor-Zellen 168. Theorie der Elemente 238. Huber-Zellen 298.
Kornblüh, Akkumulator 172.
Krecke, Akkumulator 220.
Krüger, Strassenbahn mit gemischtem Betrieb 413.
Kugel, Reinigen der Säure 336.
Kügler, Schaltung 354.
Kummer & Co., Schaltung 353.

Lalande, Akkumulator 216.
Langhans, Akkumulator 220.
Lauber, Akkumulator 221.
Laurent-Celly, Akkumulator 143. Strassenbahn 405.
Laurie, Akkumulator 210.
Lea, Lithanod-Batterie 312.
Legay, Akkumulator 158.
Lehmann u. Mann, Akkumulator 173. Kapazitäts-Tabelle 321.
Leitner, Akkumulator 156.
Lenz, moleculares Leitungsvermögen 57. Uebergangswiderstand 88. Gaspolarisation 90 und 102.
Lescuyer, Formirung 170.
Liebenow, Theorie der Elemente 256, Kapazität 287 und 289.
Lippmann, Oberflächenspannung 71.
Löb, Theorie der Elemente 258.
Lodge, Reduktion an der negativen Platte 237.
Loppé, Kapazität 288.
Lorentz, Theorie der Elektricität 62.
Lovain, Akkumulator 156.
Ludlow, Akkumulator 142.
Lukow, Formirungsverfahren 146.
Lunel, Akkumulator 210.

Magnus, Theorie der Elektrolyse 33.
Main, Akkumulator 215.
Malterre, Akkumulator 157.
Marianini, Uebergangswiderstand 83.
Marx, Akkumulatoren 221.
Massey, Zugbeleuchtung 384.
Meidinger, Wasserstoffsuperoxyd 44.
Menges, Akkumulator 175.
Mercier, Akkumulator 178.
Meritens, Akkumulator 135.
Micael, Akkumulator 157.
Michalke, Nutzeffekt 274.
Monge, Wasserzersetzung 12.
Monnier, Akkumulator 144.
Müller, Zersetzung der Lösungen 32.
Müller, Zellenschalter 346. Doppelzellenschalter 349.
Müller, J., Komutater 97.
Müller, K., Akkumulator. 169.
Murhead, Akkumulator 216.
Müthel, Akkumulator 221.

Nasse, Antozon 44.
Naumann, Tabelle der Wärmetönung 295.
Nernst, Stromarbeit 63. Flüssigkeitsketten 67. Lösungstension 69. Polarisation 112 u. 114. Theorie der Elemente 254. Widerstandsmessung 281.
Nevins, Akkumulator 181.
Nicholson, Zersetzung durch den Strom 2 u. 4. Metallfällung 6.
Nobel, Akkumulator-Boot 398.
Nobili, Polarisation 119.

Oberbeck, Zersetzungswerth 112.
Oblasser, Akkumulator 203.
Ohm, unipolare Leitung 85.
Osann, aktiver Wasserstoff 45.
Ostwald, Leitungsvermögen 57. Stromarbeit 63. Spannungsdifferenz 71. Ionisirungswärme 73. Gaspolarisation 109.

Parker, Akkumulator 135.
Parnell, Polarisation 104.
Parrot, Wasserzersetzung 12.

Paschen, Oberflächenspannung 71.
Payen, Akkumulator 144.
Pepper, Akkumulator 190.
Peukert, Kapazität 288. Ueber Gülcher-Zellen 314.
Peyrusson, Akkumulator 215.
Pfaff, Wasserzersetzung 12. Uebergangswiderstand 85. Umkehrungen 116.
Pfeifer, Akkumulator 149.
Pfeffer, osmotischer Druck 59.
Philipps, Akkumulator 216.
Picon, Laden mit constanter Spannung 250.
Pieper, Akkumulator 221.
Pilleux, Akkumulator 148.
Pitkin, Akkumulator 138.
Plank, Dissociation 60.
Planté, Polarisationszelle 125. Akkumulator 127. Formirung 141.
Poggendorff, Uebergangswiderstand 87. Wippe 95. Polarisation 121.
Pollak, Akkumulator 203. Kapazitäts-Tabelle 321. Aluminiumzelle 263 u. 376. Strassenbahn 411. Grubenlampe 393.
Porret, Transport der Ionen 14.
Pouillet, Goldchlorid 22. Concentrationsänderung 35.
Prechtl, Uebergangswiderstand 85.
Preece, Ueber Elwell-Parker-Zellen 307.
Prescot, Ueber Julien-Zellen 306.

Quaglia, Akkumulator 203.
Quincke, Koncentrationsänderung 34.

Rasch, Rentabilitätsrechnung 367.
Raoult, Polarisation 90 u. 103.
Reckenzaun, Akkumulator 152. Akkumulator-Boot 396. Strassenbahnen 400.
Reinhold, Zersetzung durch den Strom 10.
Reynier, Akkumulatoren 145 u. 175. Zellen von Blank 213. Nutzeffekt 267.
Richarz, Polarisation 100. Wasserstoffsuperoxyd 111.
Riffault, Theorie des Stromes 23.
Ritter, Wasserzersetzung 3, 6 u. 11. Spannungsgesetz 8. Theorie der Elektrolyse 12. Polarisation 75. Ladungssäulen 77. Hydrate 80. Okklusion 105. Feste Niederschläge 115.
Ritter, Telegraphenamt mit Akkumulatoren 380.
de la Rive, Theorie der Elektrolyse 22. Polarisation 101 u. 120.
Roberts, Akkumulator 221.
Robertson, Säure und E. M. K. 283.
Root, Polarisation 107.
Ross, Rentabilität 367.
Rousse, Akkumulator 214.
Le Roux, kalorimetrische Messungen 70.
Rühlmann, Zellen der El.-Pow.-Stor.-Comp. 297.

Salomon, Erholen der Zellen 291.
Salomons, Theorie der Elemente 250.
Saweljew, Gaspolarisation 90.
Schäfer, Akkumulator 154.
Schenek, Akkumulator 183. Ueber seine Zellen 302. Ladungszustand 335.
Schönbein, Ozon 42. Theorie der Elektrolyse 45. Stromerzeugung 49. Polarisation 91. Superoxyd 120.
Schönemann, Akkumulator 139.
Schönherr, Theorie der Elemente 253.
Schönrock, Polarisation 113.
Schoop, Akkumulator 195. Theorie der Elemente 252.
Schröder, Kapazität 288. Strassenbahncentralen 370.
Schulze, Akkumulator 147.
Schweigger, Theorie der Elektrolyse 21.
Scott u. Sisling, Schaltung 350.
Sellon, Akkumulator 158 u. 178.
Sennet, Akkumulator 147.
Shippey, Akkumulator 216.
Simon, Wasserzersetzung 9.
Sinsteden, Okklusion 107. Polarisation 121.
Smith, Akkumulator 145.
Somzée, Akkumulator 152 u. 172.

Starr, Akkumulator 216.
Strecker, Theorie der Zellen 244 u. 250. Akkumulator für Telegraphie 377.
Streintz, Theorie der Akkumulatoren 246. Aluminiumzellen 260. Widerstandsmessung 280. Säuregehalt 283. Temperaturcoefficient 284.
Süssmann, Akkumulator 207.
Sutton, Akkumulator 213.
Swan, Akkumulator 147.
Swanberg, Polarisation 103.
Swinburne, Säure 136 u. 182.

Tait, Ozon 43.
Taylor, Akkumulator 216.
Thenard, Wasserzersetzung 12.
Theryc, Akkumulator 203.
Thomsen, J., Daniell'sches Element 54. Wärmetönung 285 u. 295.
Thomson, W., Stromerzeugung 53. Kontaktkraft 70. Reduktion im Element 237.
Tollinger, Polarisation durch Wechselstrom 87.
Tommasi, Akkumulator 134 u. 203, Zugbeleuchtung 391.
Tourville, Akkumulator 158.
Tower, Mangansuperoxyd 255.
Traube, semipermeable Membran 59.
Tresca, Nutzeffekt 266.
Tribe, Akkumulator 170.
Trouvé, Akkumulatoren-Boot 395.
Tudor, Akkumulator 167, Kapazitäts-Tabelle 320.
Turettini, Schaltung 365.

Uppenborn, Widerstandsmessung 277. Ueber Gülcherzellen 316. Zellenschalter 345. Schaltung 352. Gutachten 361.

Vauquelin, Wasserzersetzung 12.
Vicentini, Leitfähigkeit 57.
Vitte, Ueber Tudor-Zellen 311.
Volkmar, Gitter 133. Zellen 178.
Volta, Säule 1.
Vorsselmann de Heer, Uebergangswiderstand 88.

Waddel, Akkumulator 212.
v. Waltenhofen, Thermoakkumulator 223. Ueber Zellen von Farbaky u. Schenek 301. Ueber Zellen von Reckenzaun, Julien 305.
Warburg, Feste Lösungen 66. Polarisation 100.
Warren, Akkumulator 158.
Washburn, Akkumulator 175.
Watt, Akkumulator 154. Kapazitäts-Tabelle 321. Grubenlampe 394.
Weber, Gutachten 361.
Weber (Neuchatel), Ueber Huber-Zellen 313.
Weise, Akkumulator 199. Kapazitäts-Tabelle 322.
Weiske, Wanderung der Ionen 55.
Wernicke, Bleisuperoxydhydrat 243.
Wershoven, Akkumulator 198. Kapazitäts-Tabelle 320. Boot 399.
West, Telegraphenamt mit Akkumulatoren 380.
Wetzlar, Passivität 117.
Weyde, Maxwell'sche Theorie 63. Akkumulator 195.
Wheatstone, Superoxyd 120.
Wiedemann, Wanderung der Ionen 38. Bewegungshindernisse 42. Activer Wasserstoff 45. Elektrolyse 47. Stromerzeugung 50.
Wien, Polarisation 114.
Wietlisbach, Polarisation durch Wechselstrom 63 u. 87.
Willans, Gesetz des Dampfverbrauchs 369.
Wilson, Zersetzung durch den Strom 10.
Winkler, Akkumulator 198.
Wollaston, Wasserzersetzung 15.
Woods, Akkumulator 148.
Woodward, Akkumulator 142.

Zacharias, Akkumulator 158 u. 222. Ueber Zellen der El.-Pow.-Stor-Comp. 297. Strassenbahn 400.
Zehnder, Hochspannungsakkumulator 360.
Zinnemann u. Heyl, Akkumulator 219. Kapazitäts-Tabelle 320.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Experimental-Untersuchungen über Elektricität

von

Michael Faraday.

Deutsche Uebersetzung

von

Dr. S. Kalischer.

In 3 Bänden.

Bd. I: M. 12,—; geb. M. 13,20. Bd. II: M. 8,—; geb. M. 9,20. Bd. III: M. 16,—; geb. M. 17,20.

Handbuch

der

Elektricität und des Magnetismus.

Für Techniker bearbeitet

von

Dr. O. Frölich.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten und 2 Tafeln.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Preis M. 15,—; in Leinwand gebunden M. 16,20.

Lehrbuch

der

Elektricität und des Magnetismus.

Von

E. Mascart, Professor am Collège de France, und **J. Joubert,** Professor am Collège Rollin.

Autorisirte deutsche Übersetzung

von

Dr. Leopold Levy.

2 Bände.

Mit 264 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis M. 30,—; in Leinwand gebunden M. 32,40.

Lehrbuch

der

Elektricität und des Magnetismus.

Von

James Clerk Maxwell, M. A.

Autorisirte deutsche Übersetzung

von

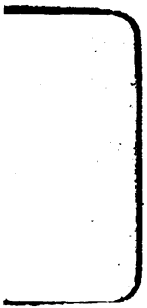
Dr. B. Weinstein.

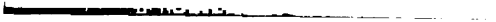
In 2 Bänden.

Mit zahlreichen Holzschnitten und 21 Tafeln.

Preis M. 26,—; in Leinwand gebunden M. 28,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.





Eng 4068.98
Die Akkumulatoren fur Elektricita
Cabot Science
005737003
3 2044 091 969 808